

BREIDI ALBACH

SÍNTESE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) PARA
APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS DE REDES ELÉTRICAS COMPACTA
PROTEGIDA

CURITIBA
2014

BREIDI ALBACH

SÍNTESE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) PARA
APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS DE REDES ELÉTRICAS COMPACTA
PROTEGIDA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Ronilson Vasconcelos Barbosa
Co-orientador: Vitoldo Swinka Filho

CURITIBA
2014

A325s

Albach, Breidi

Síntese do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) para aplicação em isoladores elétricos de redes elétricas compacta protegida/ Breidi Albach. – Curitiba, 2014.

67 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Ronilson Vasconcelos Barbosa – Co-orientador: Vitoldo Swinka Filho.

Bibliografia: p. 64-67.

1. Rede elétrica. 2. Isoladores e isolamentos elétricos. 3. Dielétricos. 4. Polietileno. 5. Bixa orellana. I. Universidade Federal do Paraná. II. Barbosa, Ronilson Vasconcelos. III. Swinka Filho, Vitoldo. IV. Título.

CDD: 620.195042

TERMO DE APROVAÇÃO

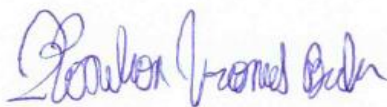
**SÍNTESE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) PARA
APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS DE REDES ELÉTRICAS COMPACTA
PROTEGIDA**

por

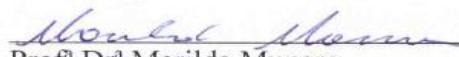
BREIDI ALBACH

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

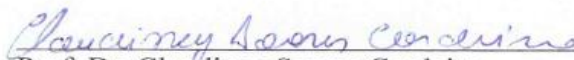
Orientador:



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Marilda Munaro
LACTEC



Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 05 de agosto de 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais, Rubens Albach e Adenilde Albach e a minha noiva Liliane por todo apoio incentivo em todas as minhas escolhas e decisões.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado.

Ao professor Ronilson Vasconcelos Barbosa pela orientação, por acreditar no meu potencial, permitindo meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor Vitoldo Swinka Filho por sua co-orientação.

A professora Sônia Faria Zawadski por toda ajuda prestada durante este trabalho.

Aos Professores Leandro Piovan e Rilton Alves de Freitas pelas valorosas contribuições em minha qualificação.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC pelo auxílio financeiro.

Aos amigos do laboratório de polímeros sintéticos – LABPOL, Carlos, Cintia, Danilo, Duane, Grece, Mara, Marcel, Simone, Thiago Pedroso, Tiago Silva.

Aos meus amigos, Walmes, Maciel, Vanessa, Naimara por todo companheirismo e apoio nas horas de dificuldades.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

(Paulo Freire)

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

Rede elétrica compacta protegida é a designação atual para a rede elétrica que distribui energia elétrica nas cidades. É composta por três condutores cobertos com uma camada de material polimérico e isoladores poliméricos tipo pino, bastão e os acessórios de amarração (anéis, laços e fios). Quando em operação está sujeita a estresses múltiplos, que podem levar o sistema à perda de requisitos mínimos para continuar em operação. Um dos fatores que podem acelerar o processo de deterioração dos componentes é uma atmosfera poluída, pois propicia a formação de uma camada constituída por substâncias que dissolvidas em água produzem soluções condutoras sobre a superfície isolante, desta maneira pode ocorrer o fenômeno de pré-ruptura que está associado principalmente à existência de vazios e impurezas no interior da isolação e com a ocorrência de descargas parciais quando o dielétrico está submetido a um campo elétrico. Uma maneira de detectar essas descargas parciais é a detecção através da mudança de cor de um pigmento que degrade à temperaturas elevadas. Este trabalho teve como meta o enxerto de um pigmento natural, a norbixina, em poli(etileno-co-álcool vinílico) para utilização em acessórios poliméricos de rede elétrica compacta protegida ou em qualquer outra aplicação, em que possa ser realizada colorimetricamente a identificação do aumento de temperatura em materiais poliméricos. Como resultado a síntese do polímero Eval-g-norbixina foi realizada mais não pode ser caracterizada por métodos espectroscópicos como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear, pois o polímero apresentou dificuldade em solubilização. Acredita-se que isso seja devido ao fato de que haja reticulação entre as estruturas do EVAL e da norbixina. A mistura física do Eval-g-norbixina em polietileno de alta densidade (PEAD) pode ser feita onde observou-se a degradação do material por conta do processamento. Por último verificou-se que a norbixina sofre degradação no ultravioleta perdendo toda sua coloração avermelhada em 72 horas de exposição, desta maneira indica-se a utilização do pigmento em ambientes internos.

Palavras-chave: rede elétrica, isoladores, dielétrico, EVAL, urucum.

ABSTRACT

A Spacer Cable Grid is the current designation for the electrical grid which distributes electrical energy in the cities. It is composed of three conductors covered with a layer of polymeric material and polymer pin type insulators, dead-end insulators and binding accessories (ring ties and covered tie wires). When in operation is subjected to multiple stresses, that can drive the system to loss of the minimum requirements to continue operational. One of the factors that can accelerate the process of component deterioration is atmospheric pollution, which promotes the formation of a layer composed of substances that when dissolved in water result in conductive solutions on the insulating surface, thus creating the possibility of a pre-rupture phenomenon that is mainly associated with the existed of empty spaces and impurity inside the insulation with the occurrence of partial discharges when the dielectric is subjected to an electrical field. A method of detecting these partial discharges is detection through color change of a pigment that degrades at high temperatures. This work aims to insert a natural pigment, the norbixin, in poly (ethylene-co-vinyl alcohol) for use in polymer accessories of spacer cable grid as well as any other applications in which temperature increases on polymeric materials could be detected colorimetrically. As a result the synthesis of the polymer Eval-g-norbixin was produced, although it could not be characterized by spectroscopic methods such as infra-red spectroscopy with Fourier Transform and nuclear magnetic resonance, since the polymer exhibited solubility problems. It is believed that this is due to the fact that there is no bonding between the structures of the EVAL and the norbixin. The physical mixing of Eval-g-norbixin in high-density polyethylene (HDPE) could be made, in which it was observed that the degradation of the material because of the processing. Finally it was found that the norbixin suffers degradation under ultraviolet light losing its red coloration in 72 hours of exposure, therefore it is suggested the use of this pigment in indoor environments.

Keywords: Electrical network, insulators, dielectric, EVAL, annatto.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Acessórios de redes elétricas compacta protegida.	16
Figura 2. Acessórios de rede elétrica compacta protegida.....	17
Figura 3. Representação da estrutura do poli(etileno-co-acetato de vinila)	19
Figura 4. Representação da estrutura do poli(etileno-co-álcool vinílico)	19
Figura 5. Fotos do fruto de <i>Bixa orellana</i> L.	20
Figura 6. Representação dos carotenóides encontrados em sementes de <i>Bixa orellana</i> L.....	21
Figura 7. Esquema da degradação térmica da 9'-cis- bixina.....	22
Figura 8. Diagrama esquemático do aparato experimental montado em escala de laboratório para a obtenção de extratos vegetais utilizando fluido pressurizado como solvente.	27
Figura 9. Representação das estruturas da bixina do norbixato de sódio e da norbixina.....	35
Figura 10. Curva cinética experimental para o processo de extração de pigmentos de <i>Bixa orellana</i> L. usando dióxido de carbono (CO ₂) supercrítico como solvente (dados: pressão = 200 bar e temperatura = 40 °C)	36
Figura 11. Gráficos da velocidade instantânea obtidos em diferentes tempos reacionais.	37
Figura 12. Espectro na região do ultravioleta e visível de bixina e norbixina na região entre 190 a 700 nm	38
Figura 13. Esquema representativo da transição π - π^* de um orbital ligante π para um orbital antiligante π^*	38
Figura 14. Cromatograma obtido por CLAE, de carotenóides presentes em sementes de <i>Bixa orellana</i> L.....	39
Figura 15. Espectro obtido no infravermelho com transformada de Fourier em modo reflectância dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica de sementes de <i>Bixa orellana</i> L.....	41
Figura 16. Calorimetria diferencial exploratória do extrato via hidrólise básica de sementes de <i>Bixa orellana</i> L.	42

Figura 17. Representação do esquema reacional da reação de hidrólise do eva-19 mol% para eval-19 mol%	43
Figura 18. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo transmitância. A) EVA poli(etileno-co-acetato de vinila); B) EVAL poli(etileno-co-álcool vinílico).....	44
Figura 19. Calorimetria diferencial de exploratória do poli(etileno-co-acetato de vinila) e poli(etileno-co-álcool vinílico)	45
Figura 20. Esquema reacional da reação de esterificação do EVAL com norbixina .	47
Figura 21. Aparato experimental utilizado para a purificação do eval-g-norbixina	48
Figura 22. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de norbixina e do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (eval-g-norbixina)	49
Figura 23. Calorimetria diferencial exploratória do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina).....	50
Figura 24. Calorimetria diferencial exploratória do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina), norbixina e poli(etileno-co-álcool vinílico)	50
Figura 25. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de norbixina e do poli(etileno-co-álcool vinílico)	52
Figura 26. Cromatograma obtido por CLAE, da extração dos carotenoides de sementes de <i>Bixa orellana</i> L. e o produto da hidrólise básica do eval-g-norbixina ...	53
Figura 27. Homogeneizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH equipamentos, com 3600 RPM/min.	54
Figura 28. Amostras obtidas de Eval-g-norbixina dispersas em PEAD	55
Figura 29. Espectro no ultravioleta visível do filme de poli(etileno-co-acetato de vinila)	56
Figura 30. Esquema das reações de Norrish I e II referentes ao poli(etileno-co-acetato de vinila)	57
Figura 31. Gráfico da absorção vs tempo da fotodegradação dos filmes de EVA.....	58
Figura 32. Espectro no ultravioleta visível do filme de poli(etileno-co-acetato de vinila) com norbixina (7% m/m)	59
Figura 33. Gráfico de absorvância vs tempo (h) da fotodegradação dos filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) com norbixina (7% m/m)	59
Figura 34. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da fotodegradação do filme de EVA.....	60

Figura 35. Gráfico de absorvância vs tempo na região de 1737 cm^{-1} do filme de EVA	61
Figura 36. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da fotodegradação dos filmes de EVA com norbixina	62
Figura 37. Gráfico de absorvância vs tempo da fotodegradação dos filmes de EVA com norbixina	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA DAS ANÁLISES TÉRMICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).	33
TABELA 2. VALORES OBTIVOS A PARTIR DA CURVA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM.....	37
TABELA 3. DADOS OBTIDOS A PARTIR DA CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (EX. SOLVENTE), HIDRÓLISE BÁSICA (EX. HIDRO) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) SUPERCRÍTICO (EX. CO ₂).	40
TABELA 4. DADOS OBTIDOS A PARTIR DA CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA, DO EXTRATO OBTIDO VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (EX. SOLVENTE), E DA NORBIXINA OBTIDA PELA HIDROLISE BÁSICA DO EVAL-G-NORBIXINA (NORBIXINA).....	53

LISTA DE SIGLAS

ATR – Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada;
CLAE – Cromatografia em fase líquida de alta eficiência;
DSC - Calorimetria exploratória diferencial;
EPR - Borracha de etileno-propileno;
EUA – Estados Unidos da América;
EVA – Poli(etileno-co-acetato de vinila);
EVAL – Poli(etileno-co-álcool vinílico);
FTIR - Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier;
PE – Polietileno;
PEAD – Polietileno de alta densidade;
PEBD - Polietileno de baixa densidade;
PVAc - Poli(acetato de vinila);
RMN – Ressonância Magnética Nuclear;
SIR - Borracha de silicone;
UV/vis - Espectroscopia no ultravioleta visível;
VAc – Acetato de vinila;
XLPE - Polietileno reticulado;

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 REDES ELÉTRICAS COMPACTAS PROTEGIDAS.....	16
3.1.1 Efeito da poluição atmosférica em acessórios de redes elétricas compacta protegida.....	17
3.2 POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) (EVA) E POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO) (EVAL)	18
3.3 A PLANTA.....	20
3.3.1 Composições da semente	21
3.3.2 Degradação Térmica	22
3.3.3 Extração.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 REAGENTES	25
4.2 EQUIPAMENTOS	25
4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26
4.4.1 Extração dos carotenoides bixina e norbixina presentes em semente de <i>Bixa orellana</i> L.	26
4.4.2 Hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA 19 mol% de acetato de etila.	28
4.4.3 Síntese do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina)...	29
4.4.4 Hidrólise do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina). 29	
4.4.5 Mistura física do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) em polietileno de alta densidade (PEAD).....	30
4.4.6 Testes de fotodegradação	30
4.5 ANÁLISES	32
4.5.1 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV/Vis).....	32
4.5.2 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE).....	32
4.5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	32
4.5.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	33

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 EXTRAÇÕES DOS CAROTENÓIDES BIXINA E NORBIXINA PRESENTES EM SEMENTE DE <i>Bixa orellana</i> L.....	34
5.1.1 Extração utilizando clorofórmio como solvente	34
5.1.2 Extração do carotenóide norbixina em meio alcalino de NaOH	34
5.1.3 Extração utilizando CO ₂ supercrítico	35
5.2 ANÁLISES DOS CAROTENÓIDES BIXINA E NORBIXINA PRESENTES EM SEMENTE DE <i>Bixa orellana</i> L.	37
5.2.1. Análise por espectroscopia no ultravioleta / visível (UV/Vis)	37
5.2.2 Análise por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	39
5.2.3 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo refletância dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica	40
5.2.4 Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica	41
5.3 HIDRÓLISE DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) EVA 19 MOL% DE ACETATO DE VINILA.....	42
5.4 ANÁLISES DO EVA E EVAL	44
5.4.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
5.4.2 Análises por calorimetria diferencial exploratória.....	45
5.5 SÍNTESE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) (EVAL-G-NORBIXINA).	46
5.6 CARACTERIZAÇÕES REFERENTES AO ENXERTO DE NORBIXINA EM POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO).....	48
5.6.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo reflectância do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina)	48
5.6.2 Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	49
5.7 HIDRÓLISE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) (EVAL-G-NORBIXINA).....	51
5.8 ANÁLISES DOS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO EVAL-G-NORBIXINA	52
5.8.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo transmitância	52
5.8.2 Análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE).....	53
5.9 Mistura física do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) em polietileno de alta densidade (HDPE)	54

5.10 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO.....	55
5.10.1 Análise por espectroscopia no Ultravioleta visível UV/vis.....	56
5.10.2 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR), 60	
6 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Rede elétrica compacta protegida é a designação atual para a rede elétrica de alta tensão que distribui energia elétrica nas cidades. É composta por três condutores cobertos com uma camada de material polimérico apoiados em espaçadores ou em separadores poliméricos e sustentados por um cabo mensageiro de aço. Outros elementos envolvidos na configuração de uma rede aérea compacta protegida são os isoladores poliméricos tipo pino e bastão e os acessórios de amarração (anéis, laços e fios) (FAGUNDES, 2008). Quando em operação a rede compacta protegida está sujeita a estresses múltiplos, tais como variação de temperatura, campo elétrico, mecânicas e influência do meio, podendo, portanto, apresentar diferentes comportamentos frente as diversas situações. A ação individual ou combinada destas é responsável pelo envelhecimento e degradação dos materiais poliméricos, podendo levar o sistema isolante a perda de requisitos mínimos para continuar em operação (MELLO *et al.*, 1999).

Um dos fatores que podem acelerar o processo de deterioração dos componentes de uma rede elétrica compacta protegida é uma atmosfera poluída. Segundo HARTMANN *et al.*, (2008), entende-se como atmosfera poluída, do ponto de vista dielétrico, é uma atmosfera que em certo período de tempo propicia a formação, sobre a superfície isolante, de uma camada constituída por substâncias que dissolvidas em água produzem soluções condutoras. Estas substâncias são geralmente óxidos (Fe, Al, Mn, S, K, Na, Ca) (PORTELLA *et al.*, 2008). Desta maneira pode ocorrer o fenômeno de pré-ruptura que está associado principalmente a existência de vazios e impurezas no interior do isolante e com a ocorrência de descargas parciais quando o dielétrico está submetido a um campo elétrico. As descargas parciais causam o aquecimento de pontos localizados. Esse processo de degradação é indicado como sendo o responsável pela formação de canais, a partir do ponto de origem, com formato final de um arvoredo (FAGUNDES, 2008).

Uma maneira de detectar a fuga de corrente elétrica é a detecção através da mudança de cor de um pigmento que degrade a temperaturas elevadas. Desta forma seria possível detectar a fuga de energia. O estudo da aplicação de pigmentos extraídos a partir de sementes de *Bixa orellana* L. mostra-se interessante quando

comparado a pigmentos termocrômicos inorgânicos, que na sua maioria são tóxicos, degradam a luz ultravioleta e sua síntese é relativamente complicada.

Assim, tem-se como meta neste trabalho o enxerto de um pigmento natural, a norbixina, em poli(etileno-co-álcool vinílico) para utilização em assessórios poliméricos de rede elétrica compacta protegida ou em qualquer outra aplicação, em que possa ser realizada colorimetricamente a identificação de aumento de temperatura em materiais poliméricos. O pigmento extraído de sementes de *Bixa orellana* L. tem a característica de ao sofrer aquecimento mudar de cor sem retornar a cor anterior, desta forma, pode atuar como um indicador de aquecimento (SCOTTER, 1995).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o enxerto de norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) para a utilização como pigmento indicativo de aquecimento por mudança de cor em acessórios poliméricos de redes elétricas compactas protegidas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Isolar os pigmentos de sementes de *Bixa orellana* L. e caracterizar por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), DSC, UV/Vis e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Realizar hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) produzindo o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL). O polímero será usado como matriz polimérica. O Polímero modificado será caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e DSC;
- Produzir o poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (EVAL-g-norbixina) através do enxerto de norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico). A caracterização será realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e DSC;
- Hidrolisar o poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) e caracterizar por CLAE e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar a mistura física por cisalhamento de poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) em polietileno de alta densidade (PEAD);
- Produzir filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) com norbixina e realizar testes de fotodegradação analisando por UV/Vis e ATR;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REDES ELÉTRICAS COMPACTAS PROTEGIDAS

As concessionárias de energia elétrica vêm realizando grandes esforços no desenvolvimento e implantação de novas redes de distribuição a custos compatíveis com a realidade nacional. No Brasil, uma das alternativas que vêm sendo implantada desde a década de 90 é a utilização de redes compactas protegidas (Figura 1).

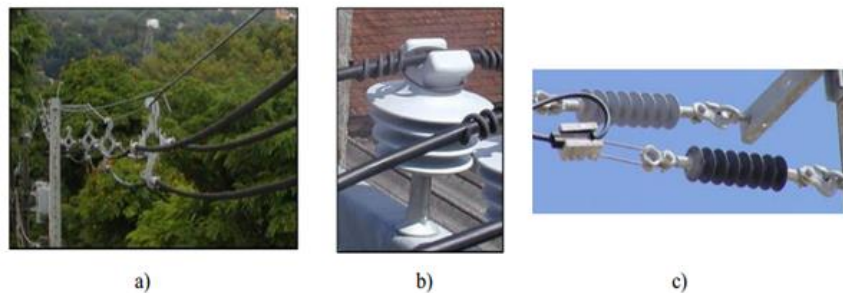


Figura 1. Acessórios de redes elétricas compacta protegida.

Nota: a) cabo coberto, espaçador e amarração; b) cabo coberto apoiado em isolador polimérico do tipo pino; c) isolador polimérico tipo bastão

Fonte: (FAGUNDES, 2008)

Os resultados obtidos nas primeiras experiências brasileiras foram promissores, revelando que as redes compactas protegidas constituem uma solução técnica e economicamente viável para aumentar a confiabilidade e segurança do sistema de distribuição. Entre as vantagens da utilização da rede compacta protegida estão a compactação do circuito, a redução das áreas de poda de árvores, a minimização das interrupções no fornecimento de energia, a boa resistência mecânica e custos mais atrativos (HARTMANN *et al.*, 2008).

Os equipamentos que compõem as redes protegidas são os cabos cobertos, os espaçadores poliméricos, os isoladores poliméricos e os acessórios de amarração (Figura 2). Os materiais poliméricos isolantes normalmente usados na confecção desses equipamentos e acessórios são o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno reticulado (XLPE), a borracha de silicone (SIR) e a borracha de etileno-propileno (EPR) (HARTMANN *et al.*, 2008).

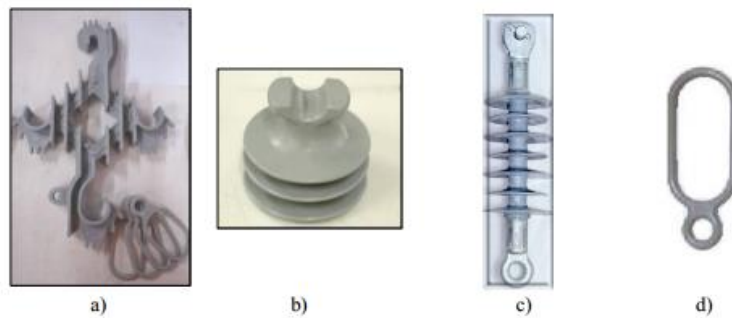


Figura 2. Acessórios de rede elétrica compacta protegida

Nota: a) espaçador losangular b) isolador tipo pino, c) isolador bastão, d) anel de amarração;

Fonte: FAGUNDES (2008)

3.1.1 Efeito da poluição atmosférica em acessórios de redes elétricas compacta protegida

A capacidade dielétrica de uma superfície isolante se reduz substancialmente quando submetida a determinadas condições climáticas como chuva ou alta umidade. Tal redução pode se tornar mais acentuada quando a superfície isolante é exposta a uma “atmosfera poluída” como descrita por HARTMANN *et al.*, (2008).

Uma atmosfera poluída, no ponto de vista dielétrico, é uma atmosfera que favorece a formação de uma camada sólida sobre a superfície dos componentes de uma rede elétrica compacta protegida. Essa camada é composta por substâncias, geralmente óxidos (Fe, Al, Mn, S, K, Na, Ca) que em contato com água são solubilizadas originando soluções condutoras de eletricidade (PORTELLA *et al.*, 2008). Não ocorre variação no comportamento dielétrico da superfície se a camada se mantém seca, quando comparada com a superfície limpa. Entretanto, se ocorre um processo de umidificação que solubilize, mas não remova parcial ou totalmente os sais contidos na camada, ocorre a formação de arcos sobre a superfície iniciando um processo que poderá culminar com uma descarga elétrica. Além disso, os arcos formados geram ozônio (agente oxidante) e um dos responsáveis pela corrosão elétrica nos isoladores (HARTMANN *et al.*, 2008; TOURREIL, 2007).

A sequência de eventos que ocorre devido a influência da poluição na formação de arcos na superfície de isoladores pode ser descrito como segue: O

isolador fica coberto com uma camada de poluição seca, contendo sais solúveis ou ácidos ou álcalis. Assim que a camada poluente que cobre o isolador energizado se torna condutora, as correntes de fuga superficiais aparecem e o aquecimento provocado começa a secar parte da camada poluente. A secagem da camada poluente é sempre não uniforme, fazendo com que seja cortada por bandas secas que interrompem o fluxo da corrente de fuga. A tensão aplicada nas bandas secas podem ter somente poucos centímetros de largura. Numa nova descarga no ar, a banda seca é ultrapassada por arcos que estão eletricamente em série com a resistência da parte não seca da camada de poluição. Se a resistência da parte seca da camada de poluição for muito baixa, os arcos que ultrapassam as bandas secas não se extinguem e, pelo contrário, aumentam sua extensão ao longo da superfície do isolador. Este fato, por sua vez, diminui a resistência elétrica em série com os arcos, aumentando a corrente e permitindo aumentar, ainda mais sua extensão até que toda a superfície do isolador esteja coberta ocasionando, assim, uma descarga disruptiva (MELLO *et al.*, 1999).

3.2 POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) (EVA) E POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO) (EVAL)

O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) (Figura 3) é um polímero da classe dos termoplásticos e tem várias aplicações industriais. É normalmente utilizado para a produção de filmes para estufas, na aplicações em embalagens de alimentos, na fabricação de sapatos atléticos e é usado como um adesivo tipicamente empregado em células fotovoltaicas (PATEL *et al.*, 2013; CARDELLI *et al.*, 2012). É produzido por copolimerização de etileno com acetato de vinila (VAc) e é conhecido principalmente por sua flexibilidade e dureza (mesmo a baixas temperaturas). Em comparação com o polietileno de baixa densidade (PEBD) o EVA é mais cristalino devido aos grupos acetila (PATEL *et al.*, 2013).

As propriedades mecânicas do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) são intermediárias entre os dois homopolímeros, polietileno (PE) e poli(acetato de vinila) (PVAc). Dependendo da proporção de ambos os monômeros, estas propriedades intermediárias diferem por consequências da arquitetura morfológica destes

copolímeros, que é em geral, composta por uma fase cristalina, uma região interfacial e uma fase amorfa (YAMAKI, PRADO, ATVAR, 2002).

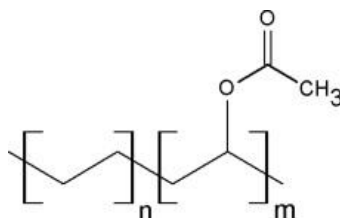


Figura 3. Representação da estrutura do poli(etileno-co-acetato de vinila)
Fonte: (WOLINSKA-GRABCZYK, KUBICA, JANKOWSKI, 2013)

A hidrólise básica do EVA produz o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) (Figura 4) (BARBOSA, SOARES, GOMES, 1994). Este polímero é particularmente utilizado na indústria alimentícia, médica, farmacêutica, cosmética, agrícola e aplicações em embalagens industriais. O EVAL tornou-se um material promissor biomédico devido a sua insolubilidade em água e hemocompatibilidade (CAI *et al.*, 2011; LIMA, FELISBERTI, 2008).

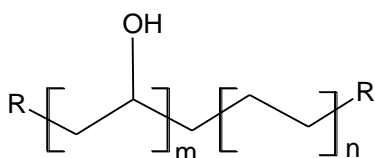


Figura 4. Representação da estrutura do poli(etileno-co-álcool vinílico)
Fonte: O autor

O poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) apresenta uma boa estabilidade térmica e resistência química elevada. Os copolímeros de EVAL possuem problemas associados com o processamento, devido a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilo (LIMA; FELISBERTI, 2008). Mesmo as misturas miscíveis de EVAL tem comportamento “TICS” (temperatura crítica inferior de solução). No entanto, EVAL ao se misturar com outros polímeros pode oferecer oportunidades para ampliar e explorar suas muitas propriedades mecânicas, químicas e físico-químicas (LIMA, FELISBERTI, 2008).

3.3 A PLANTA

A planta *Bixa orellana* L. da família das Bixaceae recebe diferentes denominações populares ao redor do mundo: Urucu, urucum e açafroa (Brasil), atole, achiote e bija (Peru, Colômbia e Cuba), achiote, bija, onoto (Venezuela), urukú (Paraguai), rocou e rocoyer (República Dominicana e Guiana francesa), rocuyer (França), changuaricá, pumacuá e K'u- zub (México). Outras denominações encontradas na literatura são: uñañé,eroyá, chagerica, orelana, ranota, *annatto* e *lipstick* (EUA) (OLIVEIRA, 2005).

De acordo com SILVA (2007), a planta *Bixa orellana* L. é uma árvore pequena, com altura geralmente inferior a 6 metros, podendo atingir até 8 metros, com diâmetro na base do caule de 15 a 20 cm. A planta apresenta uma copa ampla, abundantemente ramificada. O tronco geralmente é reto e de casca lisa, íntegra, de coloração cinza-claro. As folhas são simples alternadas, ricas em glândulas coloridas, não visíveis a olho nu. As flores são grandes, ornamentais, hermafroditas, de coloração rósea e branca, de 3 a 5 cm de diâmetro. Os frutos (Figura 5) são cápsulas ovoides (cachopas) achatadas, ovaladas, hemisféricas elipsoides ou cônicas, contendo numerosas sementes, rodeadas de uma polpa mole e vermelha.



a)



b)

Figura 5. Fotos do fruto de *Bixa orellana* L.

Nota: a) fruto; b) fruto aberto de *Bixa orellana* L. mostrando as sementes cobertas pelo arilo avermelhado.

Fonte: (OLIVEIRA, 2005)

3.3.1 Composições da semente

Segundo RIOS, MERCADANTE, (2004), a semente de urucum apresenta um pericarpo rico em bixina (Figura 6 – A). A bixina (ácido 20-metoxi-4,8,13,17-tetrametil-20-oxoicosa-2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonaenóico) é única entre os carotenóides que ocorrem na natureza, não apenas devido a sua configuração *cis*, mas também devido a sua molécula ter dois grupos, um carboxílico e outro o éster metílico (SILVA, 2007). Os pigmentos predominantes contidos nas sementes e extraídos em soluções lipossolúveis são vendidos como urucum e como colorífico (MERCADANTE, 2001).

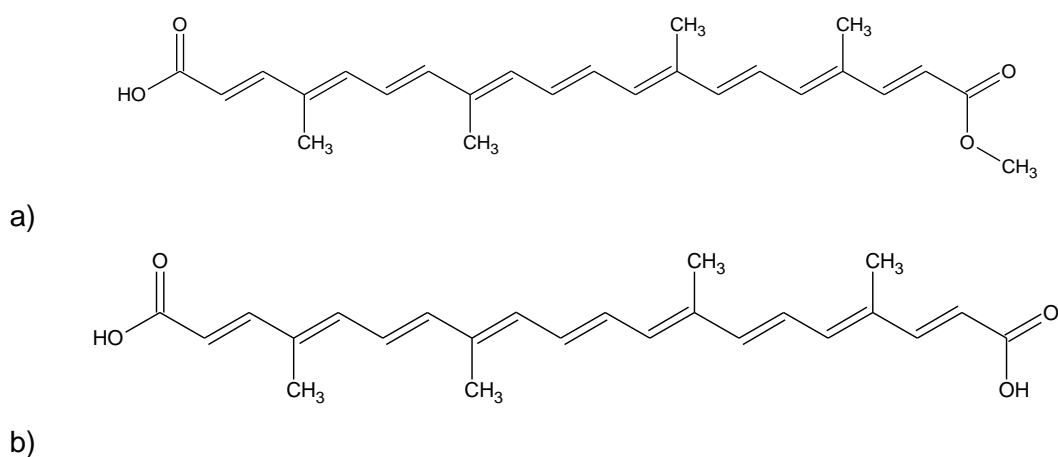


Figura 6. Representação dos carotenóides encontrados em sementes de *Bixa orellana* L.
 Nota: (a) estrutura da bixina; (b) estrutura da norbixina
 Fonte: Adaptado de (COSTA; CHAVES, 2005)

A norbixina (Figura 6 – B) (ácido - 2*E*,4*E*,6*E*,8*E*,10*E*,12*E*,14*E*,16*E*,18*E*)-4,8,13,17-tetrametillicosa-2,4,6,8,10,12,14,16,18-nonaenodioico) é encontrada em pequena quantidade na semente e pode ser produzida através da saponificação da bixina, sendo o pigmento principal das preparações hidrossolúveis, encontrada em pequena quantidade nas sementes e nas preparações lipossolúveis (MERCADANTE, 2001).

3.3.2 Degradação Térmica

Segundo OLIVEIRA (2005), o principal produto isolado e identificado de decomposição térmica da *cis*-bixina, foi o éster monometílico do ácido 4,8- dimetil-tetradecahexanenediólico, o qual apresenta 17 carbonos em sua cadeia denominada C17. A (Figura 7) mostra o esquema da provável rota de degradação da 9'-*cis*-bixina (I) acompanhada dos produtos de decomposição formados, o *m*-xileno (II) e o composto corado C17 (III). Segundo SCOTTER (1995), o tolueno também ocorre como produto de degradação.

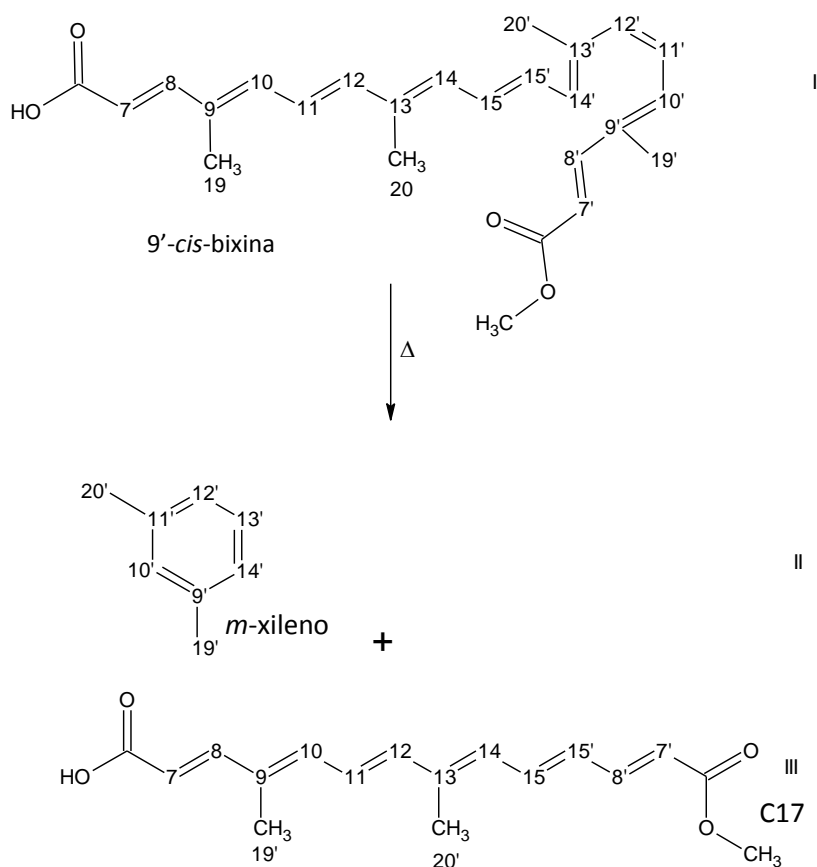


Figura 7. Esquema da degradação térmica da 9'-*cis*- bixina.
 Nota: 9'-*cis*-bixina (I) para *m*-xileno (II) e C17 (III)
 Fonte: (SCOTTER, 1995)

SCOTTER *et al.*, (2000), conduziram análises em várias amostras comerciais de pigmentos, com objetivo de monitorar a concentração de produtos de degradação (*m*-xileno) provenientes da bixina e norbixina. Os autores concluíram que a presença do produto da degradação C17 é um forte indicativo do emprego de elevada

temperatura de extração. As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, usando a técnica de *headspace*.

3.3.3 Extração

Preston *et al.* (1980), descreveram os principais métodos de extração da bixina. Dentre eles estão a extração em óleo, a extração em solventes orgânicos e a extração em meio aquoso alcalino.

No processo de extração em meio alcalino as sementes são tratadas com solução alcalina, a frio ou sob aquecimento. Soluções alcalinas como hidróxido de sódio ou de potássio transformam a bixina em um sal e isso permite a utilização em alimentos contendo baixos teores de óleo com teores maiores de água, ampliando o espectro da utilização dos corantes de urucum. A solução alcalina obtida contendo o corante solúvel, quando é acidificada leva a precipitação de um pigmento rico em norbixina. Desta forma é obtido um concentrado vermelho com elevado teor daquele componente (SILVA, NACHTIGALL, STRINGHETA, 2009).

A extração com solventes orgânicos é também uma alternativa para a obtenção de produto com elevada concentração de bixina. Destacam-se entre os solventes empregados a acetona, o álcool etílico, o propilenoglicol e o clorofórmio. Este processo, apesar de conduzir a um produto com elevado rendimento, apresenta como inconveniente o elevado custo para recuperação dos solventes, e a possibilidade de resíduos tóxicos (dependendo do solvente usado), o que pode inviabilizar seu emprego como corantes para alimentos (CUNHA, 2008).

A extração com fluído supercrítico é uma técnica moderna e eficiente pautada no uso da pressão para liquefação do solvente extrator e sua posterior evaporação, proporcionando a obtenção de um produto final isento de solvente. Este método pode ainda ser melhorado pelo uso de co-solventes, como etanol, objetivando melhorar o rendimento da extração (SILVA, 2007). O uso de gás carbônico (CO₂) como fluído supercrítico oferece vantagens por se tratar de um gás inerte, atóxico, não inflamável, de custo reduzido e gasoso nas condições normais, facilitando a separação dos solutos. O processo é desenvolvido em temperaturas relativamente baixas, favorecendo a obtenção de compostos termolábeis e preservando melhor os extratos.

Por outro lado, esta tecnologia apresenta elevado custo operacional, inviabilizando, por vezes, a aplicação industrial (ALBUQUERQUE, MEIRELES, 2012).

CHUYEN, HOI, EUN, (2012) utilizaram a extração com dióxido de carbono (CO_2) supercrítico para obter bixina a partir do urucum e observaram que o óleo presente nestas sementes atua como um co-solvente, aumentando a solubilidade da bixina em aproximadamente dez vezes em água. Essa elevada solubilidade indica que a aplicação desta tecnologia é adequada industrialmente, pois permite a obtenção de produtos livres de solventes orgânicos, particularidade interessante na obtenção de pigmentos para uso alimentício.

Além dos processos de extração por solvente, a bixina também pode ser extraída por processos puramente mecânicos que consistem geralmente de técnicas físicas simples, que promovem a raspagem entre os grãos visando a separação de sua camada externa que contém o corante, o qual é obtido na forma predominante de bixina (CUNHA, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- Ácido clorídrico (Vetec PM: 36,46 g/mol);
- Ácido p-tolueno sulfônico (Vetec PM: 190,22 g/mol);
- Clorofórmio (Vetec PM: 119,38 g/mol);
- Dióxido de carbono (CO₂) (*White Martins S.A.*, 99,5 % de pureza na fase líquida);
- Etanol 99% (Doado pela Ioto International);
- EVA-19 mol% de acetato de vinila (Doado pela Ioto International);
- Hidróxido de sódio (Synth PM: 40,00 g/mol);
- Papel filtro;
- Sementes de *Bixa orellana L.* compradas na “Estação dos Grãos” na cidade de Perdizes em São Paulo;
- Tolueno (Dinâmica PM: 92,14 g/mol);

4.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético;
- Cromatógrafo com fase líquida de alta eficiência (CLAE) modelo Varian 212-LC com detector de aerosol carregado (*Charged Aerosol Detector* - CAD),
- Espectrofotômetro *Excalibur Series* FTS 3500GX;
- Espectrofotômetro *Shimadzu* UV-2401 PC;
- Espectrômetro Vertex 70 ATR (DQ/UFPR)
- Evaporador rotativo IKA modelo RV Control;
- Homogeneizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH Equipamentos, com 3600 RPM/min;
- Lâmpada ultravioleta *Ultravitalux* (Osram);
- Reator de extração por fluido supercrítico (modelo não especificado);
- Sistema de calorimetria diferencial exploratória (DSC) Netzsch modelo 200 F3 Maia;

4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.4.1 Extração dos carotenoides bixina e norbixina presentes em semente de *Bixa orellana* L.

4.4.1.1 Extração utilizando solvente

Pesou-se 20,0 g de semente de urucum, e estas foram colocadas em um copo de béquer de 500 mL com 120 mL de clorofórmio utilizado como solvente. Em seguida com o auxílio de um agitador magnético, deixou-se agitar por uma hora a temperatura de 25°C. Posteriormente a solução foi filtrada e com o auxílio de um evaporador rotatório o solvente foi removido. O produto obtido foi analisado por UV/Vis e CLAE.

4.4.1.2 Extração do carotenoide norbixina em meio alcalino de NaOH.

Em um copo béquer de 500 mL pesou-se uma amostra de 20,00 g de semente de *Bixa orellana* L. e a este adicionado 120 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 5% m/m). Deixou-se agitar a solução por 30 min a temperatura ambiente. Depois de decorrido o tempo de reação, a solução foi filtrada para a retirada das sementes e em seguida adicionou-se HCl concentrado, e com o auxílio de papel indicador universal ajustou-se o pH até 4 (SILVA, 2007; COSTA, CHAVES, 2005).

A solução obtida foi filtrada a vácuo e o precipitado (norbixina) foi seco por 24 horas a temperatura ambiente. O material resultante foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e analisado DSC, UV/Vis e por CLAE.

4.4.1.3 Extração do carotenoide bixina utilizando dióxido de carbono (CO₂) supercrítico

A extração foi realizada na unidade de extração supercrítica do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), da Universidade Federal do Paraná. Os parâmetros para extração de pigmentos de semente de *Bixa orellana* L. foram feitos de acordo com o trabalho de Nobre e colaboradores sendo temperatura de 40°C e pressão de 200 bar (NOBRE *et al.*, 2006). A obtenção dos extratos de *Bixa orellana* L. foi realizada em um extrator operando por batelada (0,08 m³ de volume interno, L= 0,16 m, $\phi = 2,52 \times 10^{-2}$ m), com controle de temperatura e pressão. O diagrama esquemático do aparato experimental, montado em escala de laboratório para a obtenção de extratos vegetais, utilizando fluido pressurizado como solvente é representado na (Figura 8).

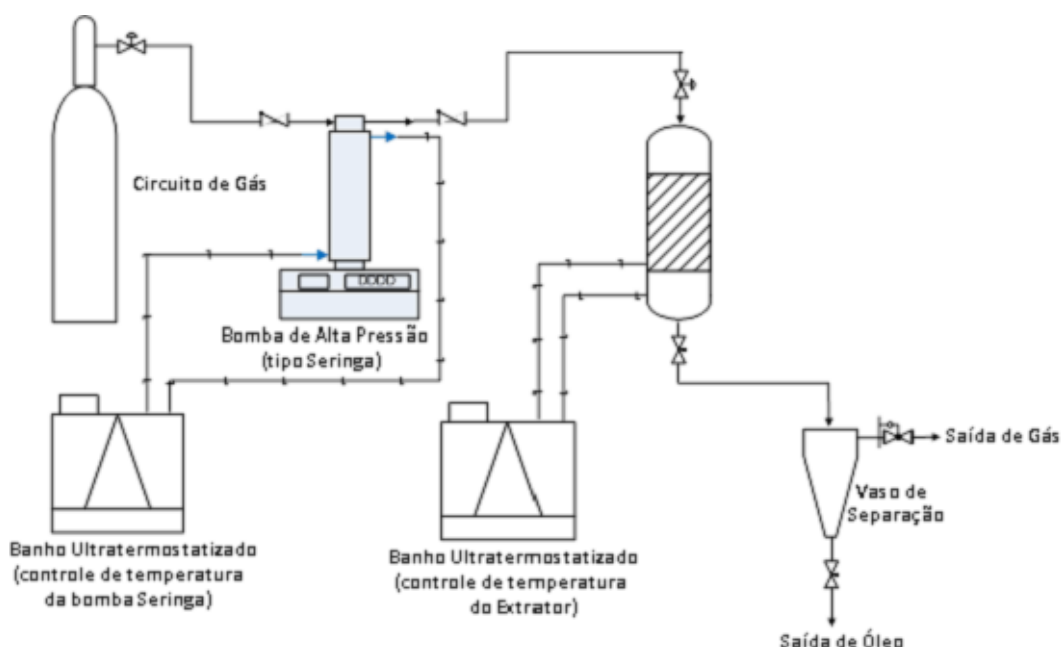


Figura 8. Diagrama esquemático do aparato experimental montado em escala de laboratório para a obtenção de extratos vegetais utilizando fluido pressurizado como solvente.
Fonte: (MESOMO, 2013)

O aparato é composto por um extrator encamisado para controle de temperatura, um banho ultra-termoestabilizado, uma válvula agulha para controle de fluxo na saída do extrator, uma bomba tipo seringa de alta pressão, uma bomba de deslocamento positivo, e ainda, sensores e transdutores de pressão e temperatura. Para a determinação da cinética de extração supercrítica, foi utilizado dióxido de carbono como solvente (CO₂ White Martins S.A., 99,5 % de pureza na fase líquida).

As extrações foram conduzidas em vazões de CO₂ que variaram de 0,19 a 0,96 g.min⁻¹.

Para a extração, cerca de 59,83g de sementes de *Bixa orellana* L. foram colocados no reator supercrítico e após 180 min de extração o produto obtido na forma líquida foi analisado por UV/Vis e CLAE.

4.4.2 Hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA 19 mol% de acetato de etila.

Cerca de 25,0 g de EVA-19 (19 mol% de acetato de vinila) foram deixados por 24 horas para inchar em 250 mL de tolueno (solução a 10% m/m), em um balão de fundo redondo. Após as 24 horas de inchamento, o balão foi conectado a um sistema de refluxo. Quando o polímero foi aquecido e ele foi solubilizado pelo solvente, uma solução de hidróxido de sódio em etanol (solução a 5,0 % m/m) foi adicionada para hidrolisar o polímero.

Após 4 horas de reação, foi deixada a solução em repouso por 24 horas e a esta foi adicionada uma solução de ácido clorídrico para neutralizar o hidróxido de sódio (solução a 5,0 % m/m de ácido clorídrico em água).

O produto final foi precipitado em 2.500 mL de etanol. O polímero com aspecto branco formado foi filtrado e deixado secar em estufa a 60°C. Posteriormente o EVAL-19 poli(etileno-co-álcool vinílico) (com 19 mol% de álcool vinílico) foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e analisado por DSC.

4.4.3 Síntese do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina).

Para a produção do Eval-g-norbixina foi utilizada a técnica de esterificação, com a utilização de um sistema de refluxo com um aparato de Dean-Stark.

Para a esterificação, pesou-se em proporção estequiométrica 5,0 g de EVAL e cerca de 11,49 g (0,030 mol) de norbixina. A massa de norbixina usada foi calculada para ser na proporção de 1:1, em relação ao mol de ácido carboxílico da norbixina e ao mol de hidroxila do EVAL. Após a pesagem de EVAL e norbixina necessários para a esterificação, os mesmos foram adicionados em um balão de fundo redondo de 500 mL. Posteriormente foram adicionados 120 mL de tolueno (10% m/m), utilizado como solvente e 0,11 g ($6,38 \cdot 10^{-4}$ mol) de ácido *p*-tolueno sulfônico utilizado como catalisador. A reação foi mantida por 48 horas a uma temperatura de 110°C. Após o período de 48 horas de reação o conteúdo do balão foi precipitado em 1.200 mL de etanol, precipitando o polímero (Eval-g-norbixina) de cor vermelho forte. Este polímero foi filtrado e seco em estufa até massa constante. O material seco foi colocado em um cartucho feito previamente de papel filtro e com o auxílio de um extrator soxhlet, utilizando etanol como solvente, foi retirado o excesso de norbixina que não foi enxertada. O produto final foi seco a temperatura ambiente, caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e analisado por DSC.

4.4.4 Hidrólise do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina).

Cerca de 0,2 g do polímero foi pesado ao décimo de miligrama (0,1746 g Eval-g-norbixina) e colocado em um balão de fundo redondo. Ao polímero foi adicionado 40 mL de tolueno e deixou-se inchar por 2 horas. Passada as 2 horas de inchamento foi montado um sistema de refluxo. O sistema foi aquecido e quando atingiu a temperatura de 105 °C foi adicionado uma solução de hidróxido de sódio em etanol (solução a 5,0 % m/m), para realizar a hidrólise do enxerto, de modo a liberar a norbixina.

Após 4 horas de reação, foi deixada a solução em repouso por 4 horas e a esta foi adicionada uma solução de ácido clorídrico para neutralizar o hidróxido de sódio (solução a 5,0 % m/m de ácido clorídrico em água).

O produto final foi rota-evaporado, e posteriormente adicionado 40 mL de acetonitrila para precipitar o EVAL e solubilizar a norbixina contida no meio. O EVAL (coloração branca) foi filtrado (fase sólida) e caracterizado por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A norbixina (fase solúvel) em acetonitrila foi analisada por CLAE e caracterizada por Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.4.5 Mistura física do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) em polietileno de alta densidade (PEAD)

A mistura física do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) foi incorporada em polietileno de alta densidade (PEAD), usando um homogeneizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH Equipamentos, com 3600 RPM/min. A percentagem do enxerto (Eval-g-norbixina) utilizado na mistura, foi de 5 % (m/m). O tempo de mistura foi de 5 minutos. A massa total em cada batelada utilizada foi de 100 gramas.

4.4.6 Testes de fotodegradação

Para os testes de fotodegradação foi simulado artificialmente o espectro solar com lâmpada *Ultravitalux* da Osram. Os testes foram feitos em capela onde toda a estrutura foi recoberta por papel alumínio visando a estabilização da temperatura dentro da capela. A lâmpada foi colocada em um suporte universal a uma altura de 50 cm, altura esta recomendada pelo fabricante para a realização de testes. A temperatura interna foi controlada em 40 °C. Os filmes produzidos de acordo com os procedimentos 4.4.6.1 e 4.4.6.2 foram expostos a radiação por um período 72 horas e as análises foram acompanhados de 24 a 24 horas por UV/Vis e ATR.

4.4.6.1 Produção de filmes de EVA

Os filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) foram produzidos a partir de uma solução 5% (m/v) de EVA em Tolueno. Para isso em um balão de fundo redondo foi adicionado cerca de 6,00 g de EVA e em seguida adicionado como solvente 120 mL de Tolueno. A solução foi deixada 24 h para haver o inchamento do polímero (EVA-19). Passada as 24 h o balão foi levado ao aquecimento para a solubilização do EVA.

Uma alíquota de 10 mL da solução (Tolueno + EVA-19) foi colocada em uma placa de pétri e deixada por 24 h para a evaporação do solvente. O filme produzido foi cortado em dimensões de 10x45 mm e estes colocado em molde de papelão com diâmetro de 10x45 mm onde posteriormente foi analisado por UV/Vis e ATR.

4.4.6.2 Produção de filmes EVA com norbixina.

A produção de filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e norbixina seguiu-se de acordo com o procedimento da produção de filmes de EVA (tópico 4.4.6.1) e a estes adicionado 0,07 g de norbixina em clorofórmio. A mistura foi colocada em placa de pétri e deixada por 24 h para a evaporação do solvente. O filme produzido foi cortado em dimensões de 10x45 mm e estes colocado em molde de papelão com diâmetro de 10x45 mm onde posteriormente foi analisado por UV/Vis e ATR.

4.5 ANÁLISES

4.5.1 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV/Vis)

Os espectros no Ultravioleta Visível (UV-Vis, 190 a 900 nm) foram obtidos em um espectrofotômetro *Shimadzu* UV-2401 PC do departamento de química da Universidade Federal do Paraná DQ-UFPR. As amostras obtidas via extração por solvente, hidrólise básica e solvente supercrítico foram pesadas com auxílio de uma balança analítica. Cerca de 1 mg de cada extrato foi colocado em um balão volumétrico o volume foi completado com etanol 99,5%.

4.5.2 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises por CLAE foram realizadas em um cromatógrafo modelo Varian 212-LC com detector de aerosol carregado (*Charged Aerosol Detector* - CAD) e coluna Kinetex C18 100A, 2,6 micras 150 x 4,6 mm. A fase móvel utilizada foi composta de 87:13 acetonitrila: solução 0,1% de ácido fórmico em água com vazão de 0,25 mL/min. Os dados foram adquiridos no programa Chromeleon. As amostras foram preparadas adicionando 1 mg em eppendorf e a estes foram adicionados 2 mL de fase móvel.

4.5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans.min⁻¹, entre 4000 a 400 cm⁻¹. A análise foi feita em modo de transmitância e reflectância. Utilizou-se uma placa de brometo de potássio, sobre a qual os produtos obtidos das reações foram aplicados na forma de filme.

4.5.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As amostras foram submetidas a análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC) utilizando equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia. As amostras foram pesadas (aproximadamente 10 mg), colocadas em cadinhos de alumínio, os quais foram fechados e colocados dentro da célula calorimétrica do equipamento, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. As amostras foram submetidas a seguinte programação de temperatura com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C por minuto (TABELA 1).

TABELA 1. PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA DAS ANÁLISES TÉRMICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).

Composto	Rampas	Temperatura	
		Aquecimento	Resfriamento
Norbixina	1ª	20 – 150 °C	150 – 20 °C
	2ª	20 – 200 °C	200 – 20 °C
	3ª	20 – 300 °C	300 – 20 °C
EVAL	1ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)
	2ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)
EVA	1ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)
	2ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)
Eval-g-norbixina	1ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)
	2ª	-80 – 180 °C	180 – (-80)

4.5.4 Espectroscopia por refletância total atenuada (ATR)

A fotodegradação dos filmes de EVA e EVA com norbixina foram caracterizadas em um espectrômetro Vertex 70 ATR (DQ/UFPR) em uma faixa de varredura com comprimento de onda de 4000 a 600 cm⁻¹, e resolução de 2 cm⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÕES DOS CAROTENÓIDES BIXINA E NORBIXINA PRESENTES EM SEMENTE DE *Bixa orellana* L.

5.1.1 Extração utilizando clorofórmio como solvente

A extração da bixina das sementes da *Bixa orellana* L. utilizando clorofórmio como solvente gerou 0,75 g de extrato, com um rendimento de 3,75 % (m/m), como descrito no tópico (4.4.1.1). O extrato era constituído de uma mistura, sendo os principais componentes: bixina, norbixina, lipídios, proteínas e carboidratos (ALBUQUERQUE, MEIRELES, 2012). Todos estes compostos estão presentes em sementes *Bixa orellana* L. e a mistura desses componentes é denominada “pasta corante” (SILVA, NACHTIGALL, STRINGHETA, 2009).

A utilização de solventes orgânicos no processo de extração apresenta certas limitações, pois dependendo do emprego do produto final, necessita-se de um solvente que seja compatível com a aplicação. Em produtos alimentícios, o corante estará sujeito a sérias restrições técnicas, para evitar que a toxicidade potencial de resíduos de solventes neles presentes, contaminem o alimento. Esse fato tende a eliminar a utilização desse processo na produção do corante (SILVA, 2007).

5.1.2 Extração do carotenóide norbixina em meio alcalino de NaOH

Segundo RIOS e MERCADANTE, (2004) a utilização de soluções alcalinas reside no fato de que a bixina não é solúvel em água, exceto quando sofre saponificação assim propicia a formação de um sal o norbixato de sódio que o torna solúvel em água (Figura 9).

Ao tratar o norbixato de sódio com HCl, o íon carboxilato é protonado, formando-se a norbixina (Figura 9). A norbixina volta a ser insolúvel no meio aquoso, podendo assim ser retirada por filtração.

Na técnica de extração da norbixina com hidróxido de sódio, o material seco gerou cerca de 0,64 g de extrato de norbixina a partir de 20 g de material. Portanto, o

rendimento mássico foi de 3,20% (m/m) de extrato bruto de norbixina. Este resultado está em de acordo com os trabalhos de SILVA, NACHTIGALL, STRINGHETA, (2009) e SILVA, (2007).

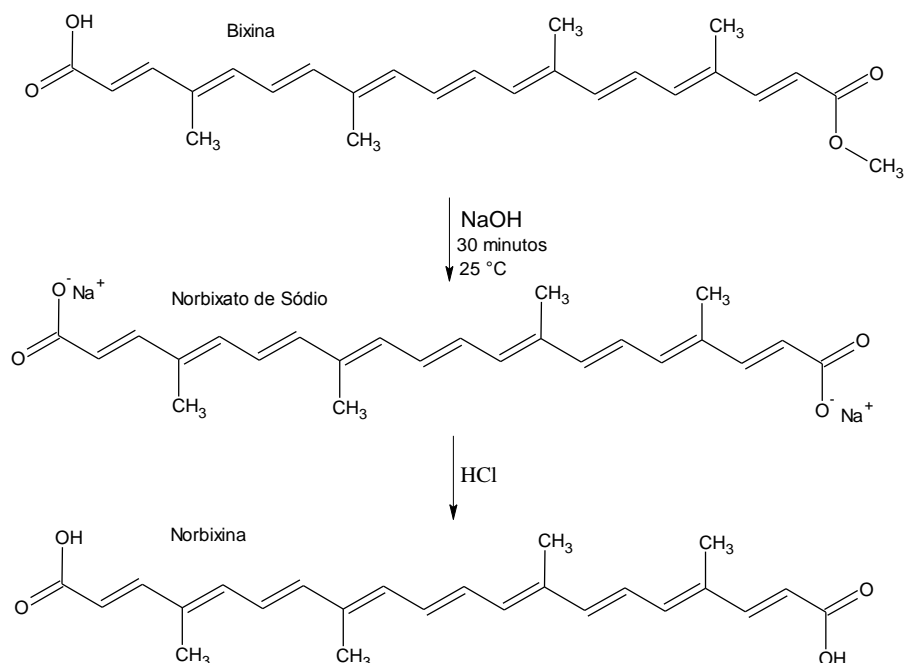


Figura 9. Representação das estruturas da bixina do norbixato de sódio e da norbixina
Fonte: O autor

5.1.3 Extração utilizando CO₂ supercrítico

O rendimento da extração dos pigmentos presentes em semente de *Bixa orellana* L. utilizando dióxido de carbono (CO₂) como fluido supercrítico foi de 1,24% (m/m). Portanto se comparado com extração por solvente (rendimento de 3,75% (m/m)) e com a extração via hidrólise básica (rendimento de 3,20% (m/m)) a eficiência do dióxido de carbono supercrítico na extração dos pigmentos de *Bixa orellana* L. foi relativamente baixa. A vantagem de se utilizar a extração supercrítica é a seletividade e qualidade do produto final. (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012)

A curva cinética de extração está representada na (Figura 10). Os dados de cinética foram determinados utilizando uma equação de primeira ordem (Equação 1).

Equação 1

$$y = m1 + m2(1 - \exp(-m3x))$$

Onde “m1” é o rendimento inicial, “m2” o rendimento final e “m3” é a constante de velocidade em min^{-1} . O rendimento foi calculado usando a (Equação 2):

Equação 2

$$\text{Rendimento}(\%) = \left(\frac{\text{Massa bixina } g}{\text{Massa total } g} \right) * 100$$

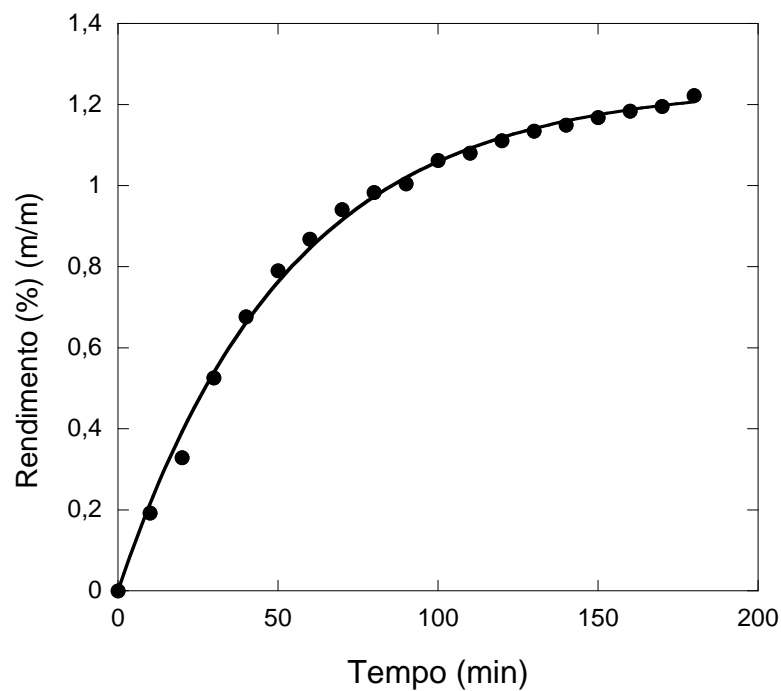


Figura 10. Curva cinética experimental para o processo de extração de pigmentos de *Bixa orellana* L. usando dióxido de carbono (CO₂) supercrítico como solvente (dados: pressão = 200 bar e temperatura = 40 °C)

Os valores e os erros estimados obtidos a partir da curva cinética de primeira ordem estão expressos na Tabela 2

TABELA 2. VALORES OBTIVOS A PARTIR DA CURVA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM

	Rendimento Inicial (m1)	Rendimento Final (m2)	Constante de velocidade (min ⁻¹)	Fator de Pierson (R)
Valores obtidos	0	1,2483	0,018871	0,99836
Erros estimados	0,022261	0,013794	0,0006067	

A partir dos dados de cinética a velocidade instantânea em diferentes tempos reacionais foi determinada (Figura 11).

A velocidade instantânea mostra que com o aumento do tempo há uma redução da capacidade de extração, compatível com o gráfico de rendimento, onde claramente observa-se uma redução no rendimento em função do tempo.

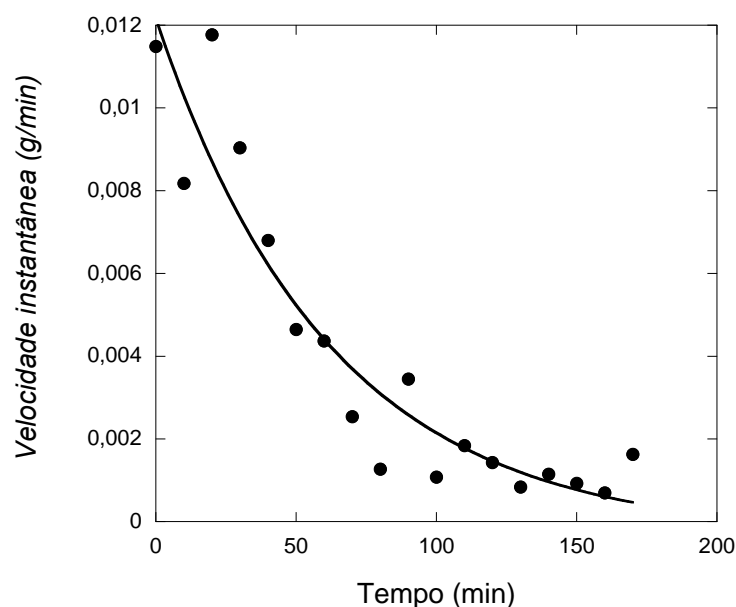


Figura 11. Gráficos da velocidade instantânea obtidos em diferentes tempos reacionais.

Nota: Gráfico da velocidade instantânea, obtido a partir de ($V_{\text{instantânea}} = d \text{ massa extrato} / d \text{ tempo}$).

5.2 ANÁLISES DOS CAROTENÓIDES BIXINA E NORBIXINA PRESENTES EM SEMENTE DE *Bixa orellana* L.

5.2.1. Análise por espectroscopia no ultravioleta / visível (UV/Vis)

As amostras de carotenóides extraídas das sementes da *Bixa orellana* L. por técnica de extração por solvente, hidrólise básica e solvente supercrítico, foram

analisadas por técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível, com descrito na parte experimental.

Na (Figura 12) é mostrado os espectros na região do ultravioleta/visível (UV/Vis) de cada uma das amostras obtidas em cada técnica de extração usada.

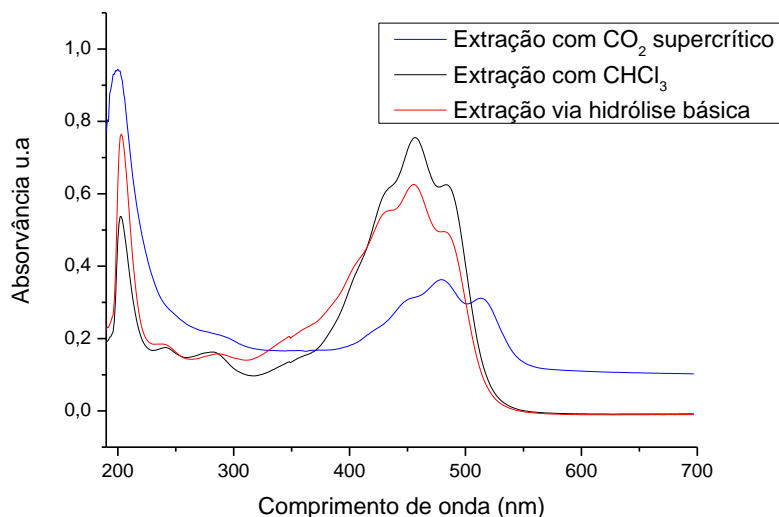


Figura 12. Espectro na região do ultravioleta e visível de bixina e norbixina na região entre 190 a 700 nm

O espectro na região UV/Vis dos carotenóides é de grande importância para o analista, pois fornece valiosas informações sobre a estrutura da substância. Quando a energia é absorvida ocorre uma transição eletrônica por excitação de um elétron de um orbital ligante π a um orbital antiligante π^* . Esta transição é conhecida como transição π - π^* (*pi-pi estrela*) (Figura 13). Esta transição ocorre em $\lambda_{\text{máx}}=160$ nm aproximadamente, na região do ultravioleta no caso dos compostos carotenóides.

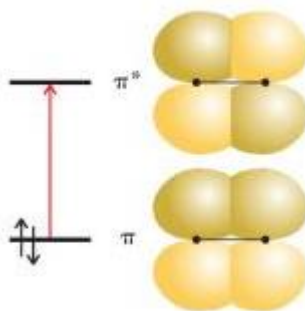


Figura 13. Esquema representativo da transição π - π^* de um orbital ligante π para um orbital antiligante π^*

Fonte: <http://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria/> acesso em 12/03/2014

A transição pode ocorrer também na região do visível quando a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes é muito pequena. Isso pode ocorrer se a molécula tiver em sua cadeia ligações duplas e simples alternadas como é o caso dos carotenoides bixina e norbixina. Como a molécula tem um grande número de duplas ligações alternadas com simples ligações, o orbital HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) está muito próximo do orbital LUMO (orbital molecular ocupado de menor energia) em consequência, a energia para excitar um elétron do HOMO para o LUMO é muito pequena e os fótons da luz visível tem energia suficiente para excitar os elétrons (LUIZA *et al.*, 2008).

Exceto a amostra obtida por técnica de extração por dióxido de carbono supercrítico, todos os três extratos apresentaram o mesmo perfil de absorção UV/Vis, pois este apresentou um deslocamento para região próxima a 600 nm. Não existe na literatura dados que explique o porquê deste deslocamento, acreditasse que isso possa ser justificado pela maior concentração do diácido norbixina no meio.

5.2.2 Análise por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o trabalho de NOPPE *et al.*, (2009) e está descrita no tópico 4.5.2. Os cromatogramas obtidos estão representados na (Figura 14).

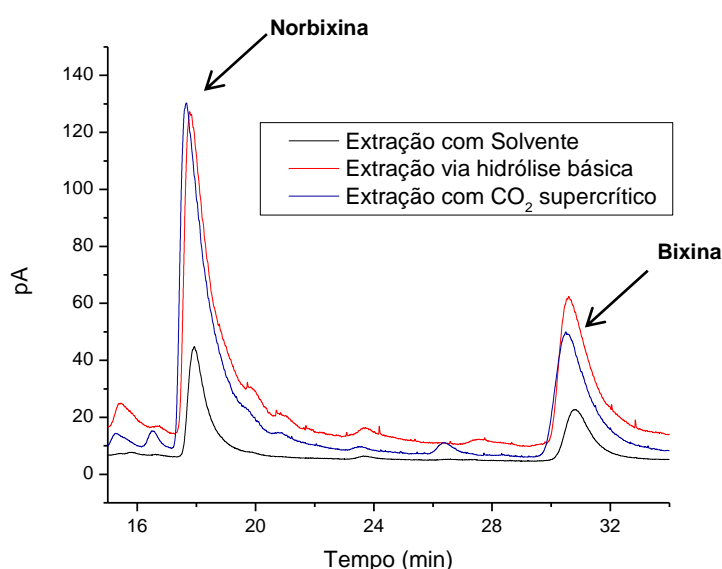


Figura 14. Cromatograma obtido por CLAE, de carotenóides presentes em sementes de *Bixa orellana* L.

FONTE: O autor

Percebe-se a partir dos cromatogramas dois picos majoritários que segundo NOPPE *et al.*, (2009) são referentes a bixina e norbixina. A porcentagem de cada um está apresentada na (TABELA 3).

O resultado encontrado para a extração via hidrólise básica não foi o esperado. Uma vez que a hidrólise dos grupamentos éster, deveria ser produzida uma grande quantidade do carotenóide norbixina. Mesmo utilizando-se o NaOH 5% (m/v), com o pH de extração de 12, não houve a hidrólise total da bixina e consequentemente a formação de norbixina em quantidade maiores, sendo um indicativo de que a reação de saponificação pode ser dependente de variáveis como tempo e temperatura de extração. Resultados semelhantes a esse foram obtidos por SILVA (2007) onde observou-se que o tempo e a temperatura influenciavam no processo de saponificação da bixina.

TABELA 3. DADOS OBTIDOS A PARTIR DA CROMATOGRÁFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (EX. SOLVENTE), HIDRÓLISE BÁSICA (EX. HIDRO) E DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) SUPERCRÍTICO (EX. CO₂).

AMOSTRA	NORBIXINA		BIXINA		ÁREA TOTAL	%	
	TEMPO RETENÇÃO	ÁREA	TEMPO RETENÇÃO	ÁREA		NORBIXINA	BIXINA
Ex. Solvente	17,92	30,73158	30,83	18,75757	49,49	62,10	37,90
Ex. Hidro	17,77	118,6713	30,59	61,53716	180,21	65,85	34,15
Ex. CO ₂	17,66	123,2759	30,49	53,66398	176,94	69,67	30,33

FONTE: O autor

5.2.3 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo refletância dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica

O espectro na região do infravermelho (Figura 15) é a representação de um dos espectros dos carotenóides extraídos por uma das três técnicas, uma mistura de bixina e norbixina. O espectro apresenta banda larga e forte na região entre 3300 cm⁻¹ e 2500 cm⁻¹ devido a absorção de deformação axial de estiramento O—H de ácido.

O centro da banda está usualmente em 3000 cm^{-1} . O espectro apresenta ainda banda forte referente ao estiramento de carbonila de éster α , β -insaturado em 1717 cm^{-1} , deformação angular no plano de C—O—H em 1424 cm^{-1} , deformação axial de C—O dímero em 1301 cm^{-1} , deformação angular fora do plano de O—H em 946 cm^{-1} entre outras bandas de estiramento, C=C na região (1608 , 1600 e 1563 cm^{-1}), C—H sp^3 (2856 , 2919 e 2969 cm^{-1}), C—H sp^2 (3031 e 3045 cm^{-1}) e deformação C—H de olefinas (1006 e 964 cm^{-1}).

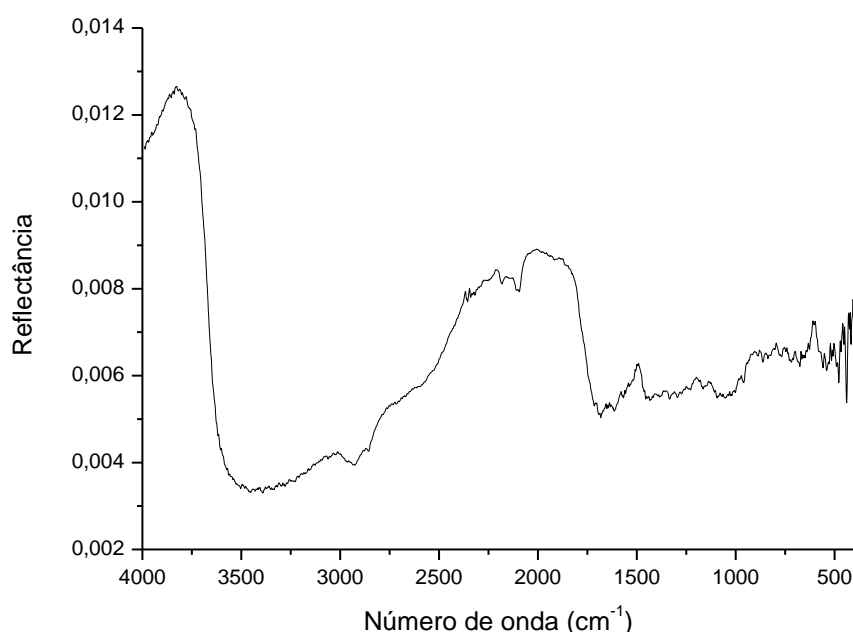


Figura 15. Espectro obtido no infravermelho com transformada de Fourier em modo reflectância dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica de sementes de *Bixa orellana* L.

5.2.4 Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos carotenóides obtidos por extração via hidrólise básica

A análise térmica do extrato via hidrólise básica realizada por técnica de DSC (Figura 16), observa-se um pico fusão em $104,5^{\circ}\text{C}$ e cristalização em $88,68^{\circ}\text{C}$. A rampa foi realizada a partir de 25°C , pois segundo o trabalho de SILVA *et al.*, (2005) tanto a bixina como a norbixina, não mostram transições térmicas abaixo de 25°C .

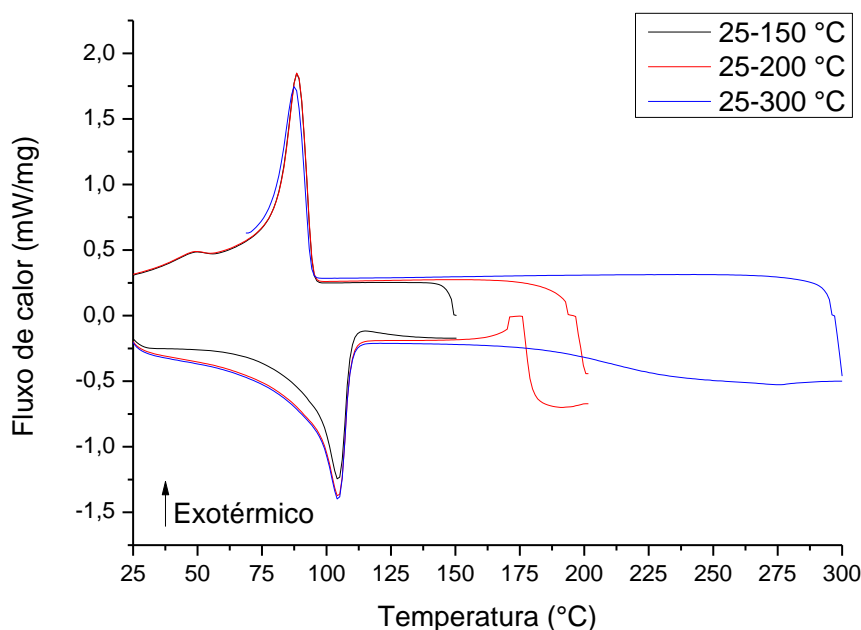


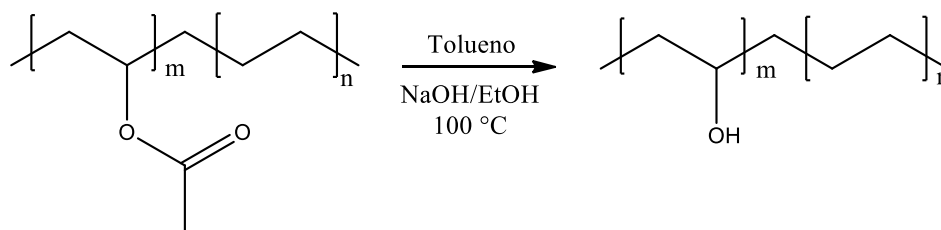
Figura 16. Calorimetria diferencial exploratória do extrato via hidrólise básica de sementes de *Bixa orellana* L.

5.3 HIDRÓLISE DO POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) EVA 19 MOL% DE ACETATO DE VINILA

A hidrólise total EVA-19 mol% foi feita para que criássemos um ponto de fixação para a norbixina através da reação de esterificação, sendo realizada em uma solução metanólica a 5% (m/m) de NaOH, a uma temperatura de 120 °C por um período de 4 horas.

A reação produziu o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL-19 mol%), apresentando 19 mol% de grupos hidroxilas. Observou-se que com adição da solução de hidróxido de sódio em etanol, a coloração da solução tornou-se castanho-alaranjada. O ácido clorídrico foi adicionado para neutralizar a reação e nesta etapa houve a formação de duas fases, uma aquosa e a outra orgânica. O polímero estava contido na fase orgânica. A fase superior (menor densidade) era formada por uma solução do EVAL-19 mol% em tolueno e a segunda fase (maior densidade e localizado na parte de baixo do balão reacional), era constituído pela fase aquosa, contendo sais dissolvidos. O conteúdo do balão foi adicionado em 2500 mL de etanol, precipitando o polímero desejado (EVAL-19 mol% de álcool vinílico) e este foi filtrado e seco em estufa até massa constante.

Foi obtido como produto final 21,50 g de EVAL-19 mol%, com rendimento de 86 %. A representação no mecanismo de adição e eliminação da reação de hidrólise do EVA-19 mol% a EVAL-19 mol% está descrito na (Figura 17).



Mecanismo:

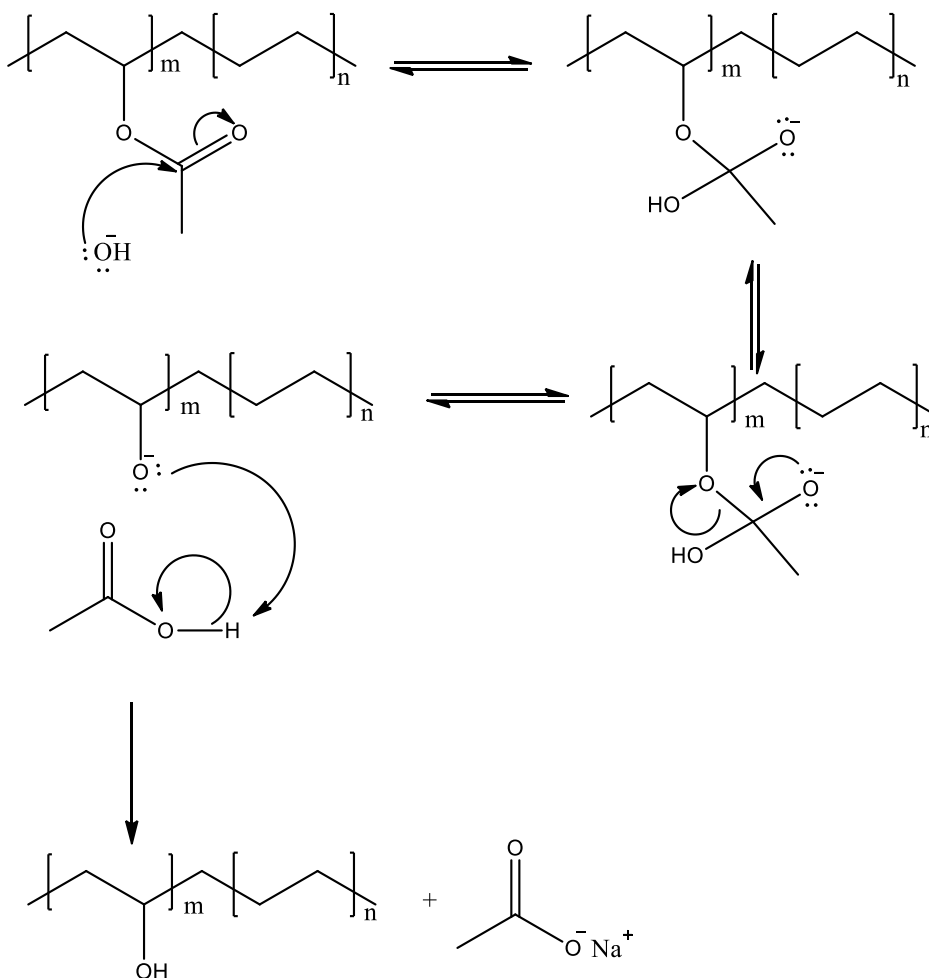


Figura 17. Representação do esquema reacional da reação de hidrólise do eva-19 mol% para eval-19 mol%

5.4 ANÁLISES DO EVA E EVAL

5.4.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a hidrólise do EVA, foi utilizada técnica de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) onde foi comprovada a hidrólise pelo aparecimento de bandas de deformação axial de O—H em ligação de hidrogênio intramolecular, 3329 cm^{-1} (FIGURA 18 - B) e o desaparecimento das bandas características a deformação axial de C=O em 1735 cm^{-1} (Figura 18 – A). O espectro (FIGURA 18 – B) apresenta ainda deformação axial de C—H na região de 3000 a 2840 cm^{-1} , deformação axial de C—O entre 1246 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

O espectro (Figura 18 – A) apresenta ainda deformação axial de C—H na região de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} , deformação angular de C—H em 1463 cm^{-1} e deformação angular de C—H entre 1000 e 650 cm^{-1} .

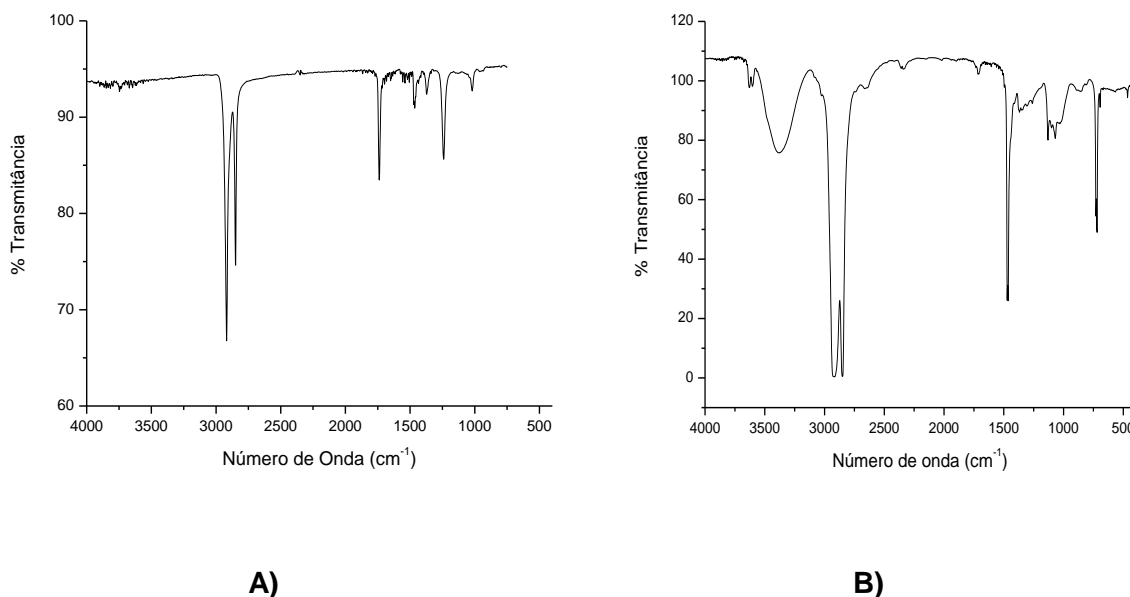


Figura 18. Espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo transmitância. A) EVA poli(etileno-co-acetato de vinila); B) EVAL poli(etileno-co-álcool vinílico)

5.4.2 Análises por calorimetria diferencial exploratória

As curvas de calorimetria diferencial de varredura para o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA - 19) e poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL - 19) (Figura 19) foram obtidas em duas etapas de aquecimento. Inicialmente o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA - 19) e poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL - 19) foram aquecidos de -80 a 180°C e após resfriado para a perda da memória térmica dos polímeros, aquecidos novamente de -80°C a 180°C.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual começam os movimentos dos segmentos das cadeias, é uma transição de segunda ordem e acompanhada de uma mudança na C_p . Para o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA - 19) a T_g pode ser observada facilmente (-35,7 °C). Já no poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL - 19), devido a presença de grupos hidroxilas, as ligações de hidrogênio dificultam os movimentos das cadeias e tornam o polímero mais cristalino, logo é normal que ele não apresente uma temperatura de transição vítrea (T_g).

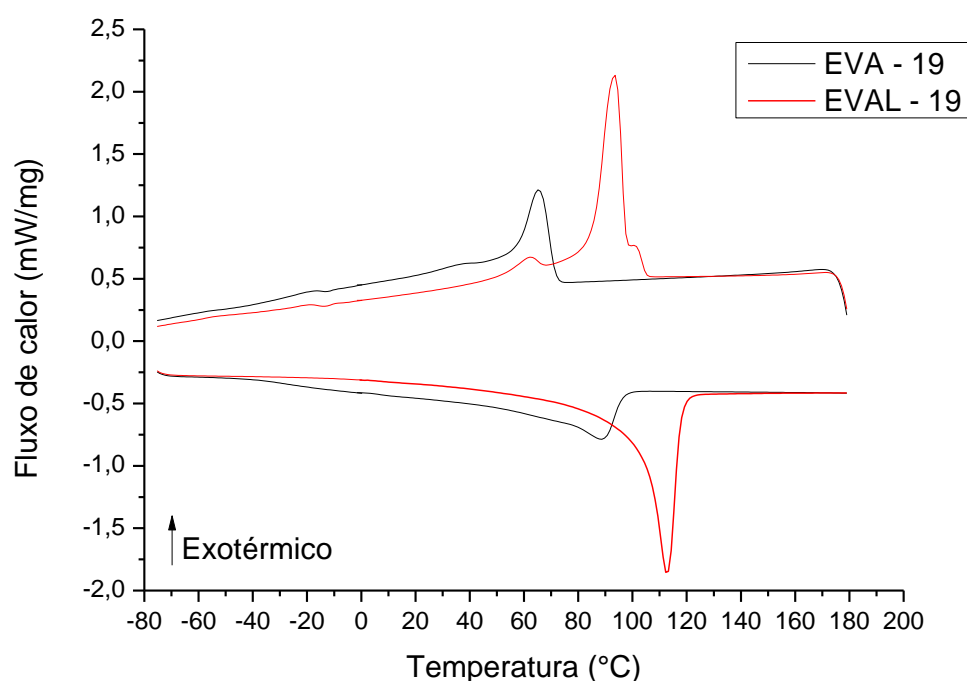


Figura 19. Calorimetria diferencial de exploratória do poli(etileno-co-acetato de vinila) e poli(etileno-co-álcool vinílico)

A temperatura de fusão (T_m) é uma transição de primeira ordem. É a temperatura na qual a parte cristalina desaparece totalmente e corresponde ao ponto máximo do pico de fusão. A área do pico de fusão está relacionada com a quantidade de energia necessária para realizar a fusão do mesmo. Analisando o comportamento térmico do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA - 19) é possível ver a T_m em 88,3 °C, já para o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL - 19), é possível perceber o aumento significativo da temperatura de fusão (T_m), a 112,4°C, além do aumento da definição deste pico. Isso pode ser explicado, pois com a hidrólise do EVA-19 mol % há a “troca” de grupamentos acetila por grupamentos hidroxilas, estas são por sua vez menos volumosas possibilitando interações por ligação hidrogênio entre as cadeias, aumentando assim a cristalinidade do material. Além deste fato, o grupo éster age como um lubrificante interno, possibilitando o deslizamento das cadeias, o que determina a transição vítrea, dificultando a possibilidade de formação dos cristais. A definição do pico mostra uma maior homogeneidade das cadeias, confirmando assim a hidrólise completa (BARBOSA *et al.*, 2005).

O processo de cristalização de um polímero é acompanhado pela liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico, e é denominada temperatura de cristalização (T_c). Os fatores que influenciam geralmente a cristalização são a massa molar e a taxa de resfriamento. A taxa de cristalização é, em geral, inversamente proporcional a massa molecular do polímero. Para o EVA - 19 podemos observar uma temperatura de cristalização (T_c) em 65,5 °C e para o EVAL em 85,5 °C.

5.5 SÍNTESE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) (EVAL-G-NORBIXINA).

O processo de enxerto da norbixina no EVAL foi feito sem o uso de catalisadores metálicos e a temperaturas não muito altas, pois dois problemas poderiam ocorrer:

- 1 - Degradação do pigmento, pela quebra da cadeia acima de 120 °C (SCOTTER, 1995);
- 2 - Complexação metálica (MARIN, BARBOSA, MARTÍNEZ, 2012);

O esquema reacional está representado na Figura 20. O produto obtido no processo de esterificação, usando tolueno como solvente para deslocar o excesso de água pelo azeótropo formado, foi um sólido rígido com coloração avermelhada. Tal característica mostrou que o processo de esterificação, não degradou o pigmento, uma vez que se isso acontecesse, o material teria uma coloração amarelada.

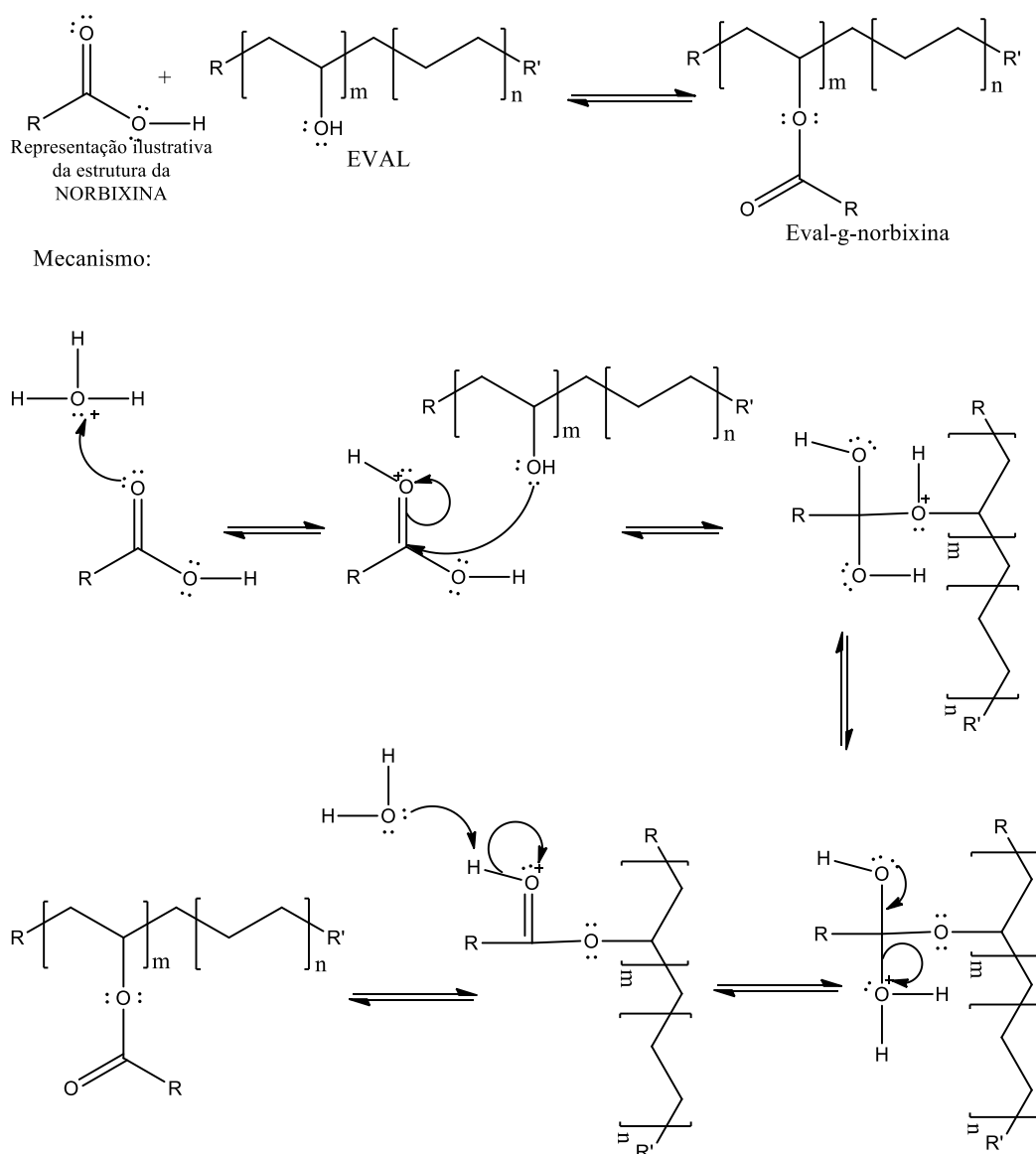


Figura 20. Esquema reacional da reação de esterificação do EVAL com norbixina

A purificação do material foi feita, utilizando um sistema extração via soxhlet (Figura 21 – A). Foi utilizando etanol como solvente e a massa de Eval-g-norbixina foi adicionada a um cartucho de papel filtro previamente pesado. Os ciclos de purificação

foram realizados até o desaparecimento da coloração avermelhada no solvente, referente ao excesso de norbixina presente.

Depois de terminado os ciclos de purificação, até o desaparecimento total da coloração avermelhada da solução etanólica (nesta fase o etanol tornou-se incolor, apesar do polímero precipitado continuar avermelhado), o produto Eval-g-norbixina foi seco a temperatura ambiente e pesado. A massa obtida foi de 7,67 g, com rendimento total de 47% (Figura 21 - B).

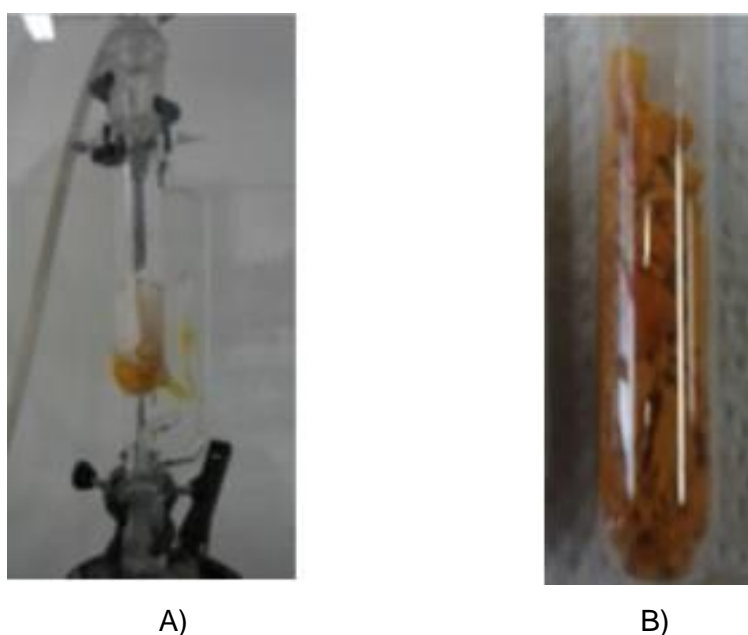


Figura 21. Aparato experimental utilizado para a purificação do eval-g-norbixina
Nota: a) sistema de extração via "soxhlet"; b) sólido obtido após o processo de purificação do eval-g-norbixina.
Fonte: O autor

5.6 CARACTERIZAÇÕES REFERENTES AO ENXERTO DE NORBIXINA EM POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO)

5.6.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo reflectância do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina)

O espectro na região do infravermelho do Eval-g-norbixina (Figura 22) apresenta banda larga e forte na região de 3300 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} devido a absorção

de deformação axial de estiramento O—H de ácido que sobrepõem a banda na mesma região do estiramento O—H referentes a álcoois.

O espectro traz informações também de estiramento de carbonila de ácido carboxílico e carbonila de éster na região entre (1717 a 1750 cm^{-1}). Percebe-se que ocorreu um alargamento da banda nessa região após a síntese, o que não confirma que a reação tenha ocorrido, pois as bandas provenientes de carbonila ácido carboxílico e éster se sobrepõem. O espectro apresenta ainda, entre outras, bandas de estiramento “C=C” na região (1608 , 1600 e 1563 cm^{-1}), C-H sp^3 (2856 , 2919 e 2969 cm^{-1}), C-H sp^2 (3031 e 3045 cm^{-1}) e deformação C-H de olefinas (1006 e 964 cm^{-1}).

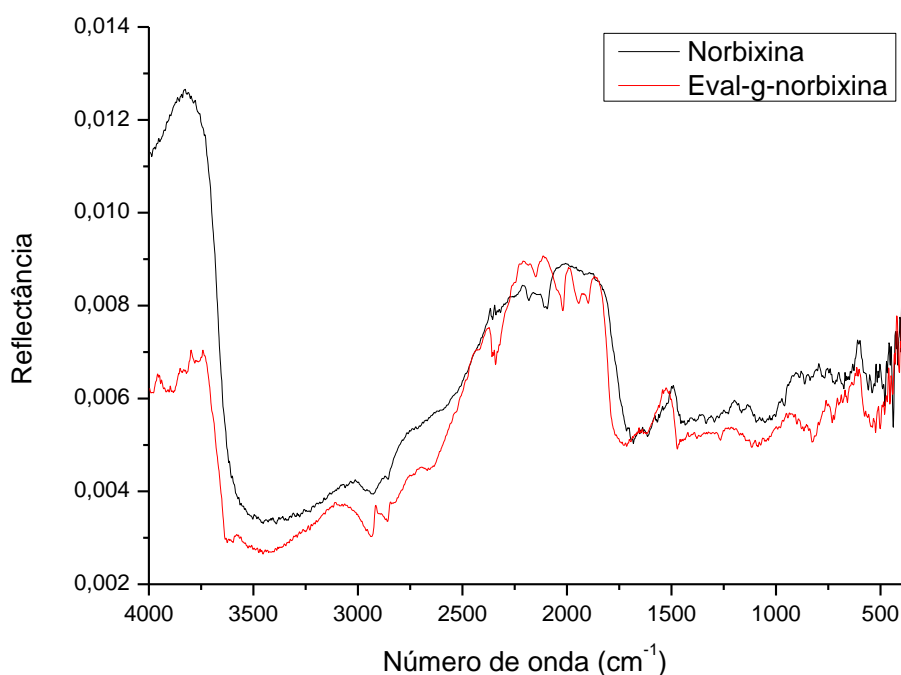


Figura 22. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de norbixina e do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (eval-g-norbixina)

5.6.2 Análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Para analisar as propriedades térmicas referentes ao enxerto de norbixina em poli(etileno-co-álcool vinílico) foi realizada a técnica de DSC onde se pode observar (Figura 23) que o poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) apresentou pico de fusão (T_m) em $112,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um pico de cristalização em $85,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

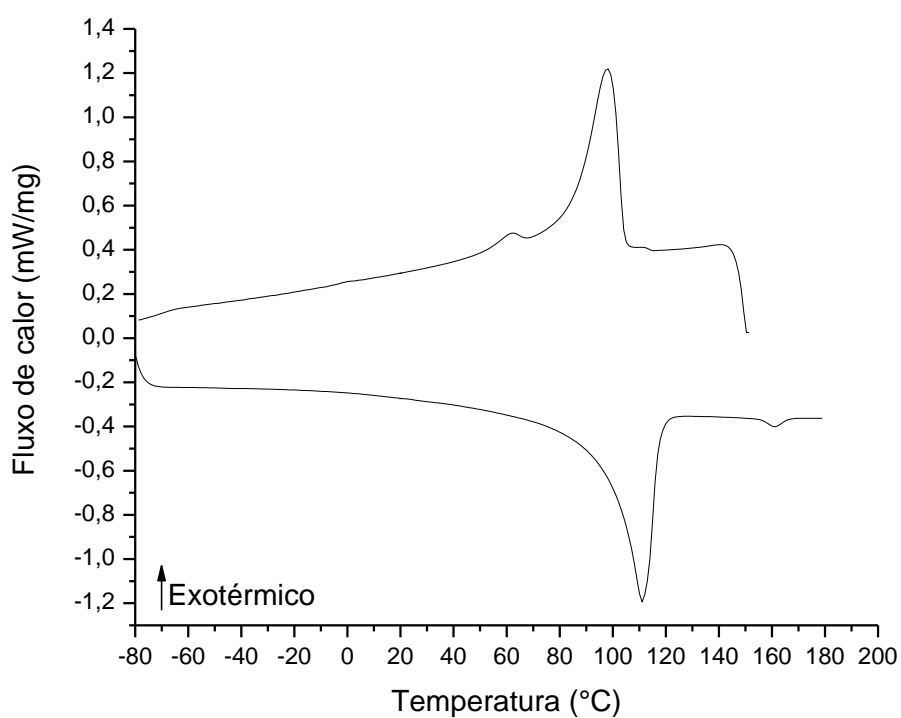


Figura 23. Calorimetria diferencial exploratória do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina)

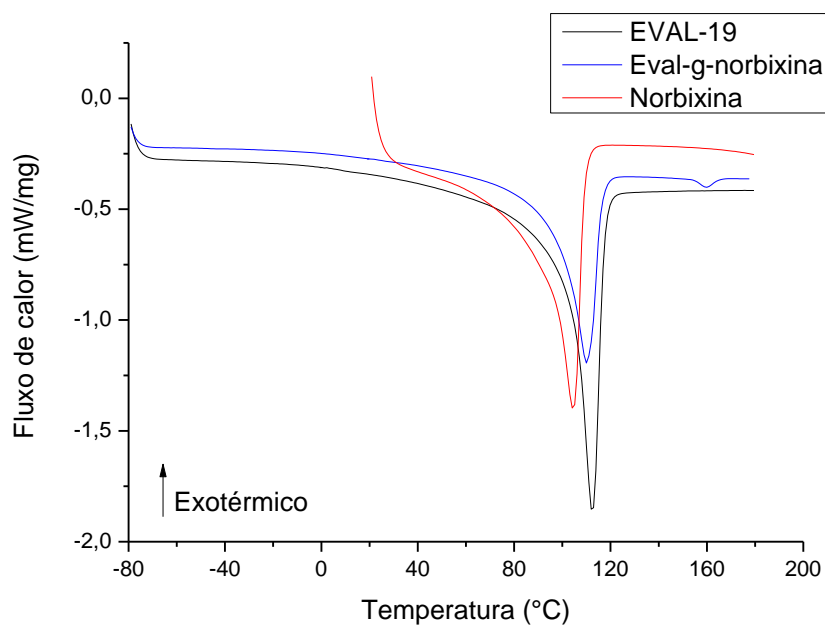


Figura 24. Calorimetria diferencial exploratória do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina), norbixina e poli(etileno-co-álcool vinílico)

Comparando as curvas de DSC da norbixina com o do EVAL-19 mol% e Eval-g-norbixina (Figura 24) percebe-se que houve um deslocamento do pico de fusão do

Eval-g-norbixina em relação ao EVAL e norbixina. Isso ocorre pela ligação da norbixina ao EVAL. Como a norbixina é uma molécula volumosa, suas cadeias tendem a se manter mais afastadas, tornando-o então mais fluido. Como o deslocamento do pico de fusão foi relativamente baixo acredita-se que a reação de esterificação teve um rendimento baixo.

5.7 HIDRÓLISE DO POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO-G-NORBIXINA) (EVAL-G-NORBIXINA).

A hidrólise do Eval-g-norbixina fez-se necessária, pois o polímero enxertado era insolúvel em vários tipos de solvente como clorofórmio, tetrahidrofurano e dimetil sulfóxido. Esta característica de solubilidade inviabilizou assim sua caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN). Acredita-se que a reação de enxerto tenha ocorrido, pois apesar de vários ciclos de extração utilizando etanol em soxhlet, o produto ainda apresentou coloração avermelhada característica da norbixina. A baixa solubilidade do Eval-g-norbixina pode estar relacionada ao fato de que como a norbixina se apresenta na forma de um ácido dicarboxílico, pode ocorrer a reticulação com cadeias do polímero polihidroxilado.

Após o processo de hidrólise, pode ser observado que a solução toluênica tinha uma coloração avermelhada. Com a precipitação do polímero e sua filtração, foi obtido uma massa de 0,1125 gramas de EVAL-19 mol%. Terminado os ciclos de purificação o material foi seco a temperatura ambiente. Obteve-se um rendimento total (após purificação) de 83,58% de EVAL-19 mol%. A hidrólise promovida pela base, no processo descrito aqui é denominado de saponificação.

5.8 ANÁLISES DOS PRODUTOS DE HIDRÓLISE DO EVAL-G-NORBIXINA

5.8.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo transmitância

A caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo transmitância (Figura 25) mostra que a hidrólise do Eval-g-norbixina ocorreu com sucesso pelo desaparecimento das bandas características a deformação axial de C=O em 1735 cm^{-1} . O espectro apresenta ainda deformação axial de O—H em ligação de hidrogênio intramolecular em 3329 cm^{-1} , deformação axial de C—H na região de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} , deformação angular de C—H em 1463 cm^{-1} e deformação angular de C—H entre 1000 e 650 cm^{-1} .

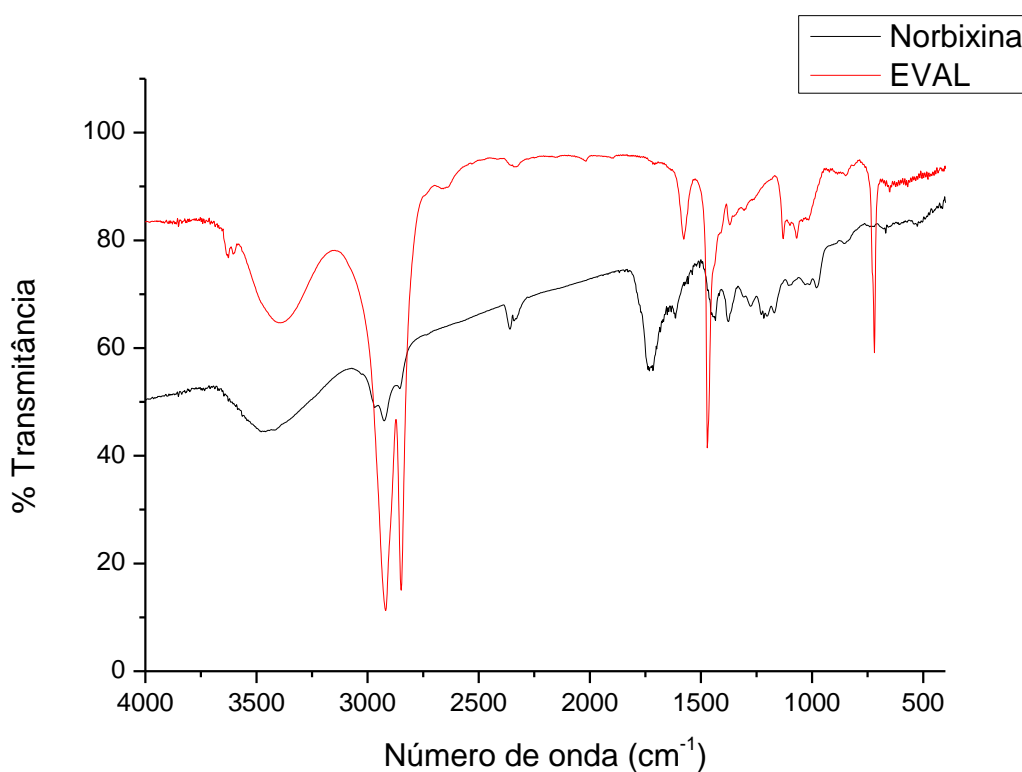


Figura 25. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de norbixina e do poli(etileno-co-álcool vinílico)

5.8.2 Análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE)

A reação de hidrólise do Eval-g-norbixina pode ser comprovada também por CLAE pela diminuição da área do pico de retenção (31,87 min) referente a bixina (Figura 26), isso ocorre, pois quando a bixina sofre o processo de saponificação, ocorre hidrólise do grupamento éster dando origem ao sal de norbixina denominado (norbixato). Ao se tratar o solução com HCl, o íon carboxilato é protonado, formando-se a norbixina que no cromatograma apresentou um tempo de retenção de 18,32 min.

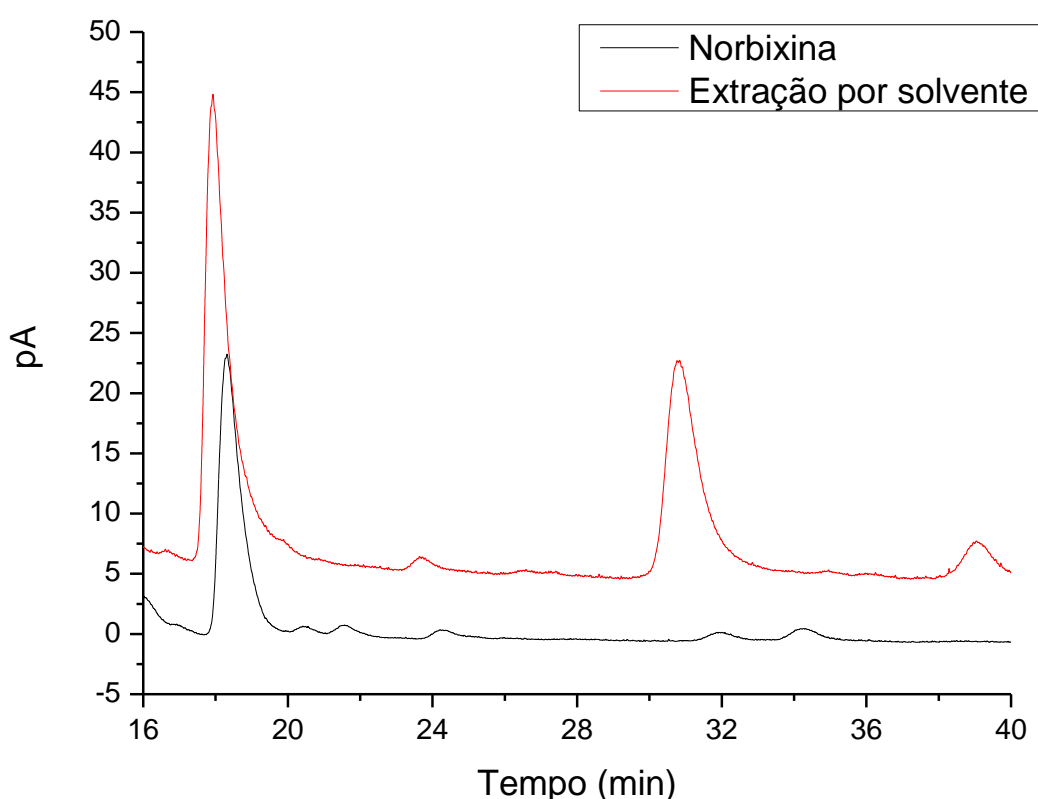


Figura 26. Cromatograma obtido por CLAE, da extração dos carotenoides de sementes de *Bixa orellana* L. e o produto da hidrólise básica do eval-g-norbixina
Fonte: O autor

Os dados obtidos a partir do cromatograma estão apresentados na tabela (TABELA 4).

TABELA 4. DADOS OBTIDOS A PARTIR DA CROMATOGRÁFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA, DO EXTRATO OBTIDO VIA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE (EX. SOLVENTE), E DA NORBIXINA OBTIDA PELA HIDRÓLISE BÁSICA DO EVAL-G-NORBIXINA (NORBIXINA).

AMOSTRA	NORBIXINA		BIXINA		ÁREA TOTAL	%	%
	TEMPO DE RETENÇÃO	ÁREA	TEMPO DE RETENÇÃO	ÁREA		NORBIXINA	BIXINA
Ex. Solvente	17,92	30,73158	30,83	18,75757	49,49	62,1	37,9
Norbixina	18,32	16,18204	31,87	0,50317	16,69	96,98	3,02

Fonte: O autor

5.9 Mistura física do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) em polietileno de alta densidade (HDPE)

A mistura física do Eval-g-norbixina em polietileno de alta densidade, foi feito em um homogeneizador de laboratório (Figura 27) que por meio da alta rotação de seu rotor, dispersa e incorpora cargas, pigmentos minerais e orgânicos em vários tipos de polímeros.



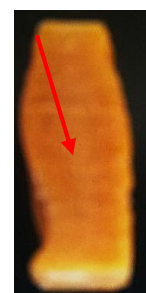
Figura 27. Homogeneizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH equipamentos, com 3600 RPM/min.

Fonte: <http://www.mh.ind.br/linha-laboratorio/homogeneizador/> acesso em 26/03/2014

Após 5 minutos de processamento a amostra foi colocada em uma placa metálica para ser resfriada. Com o resfriamento foi realizado cortes com dimensões de 2 cm x 1 cm x 0,5 cm.



A)



B)

Figura 28. Amostras obtidas de Eval-g-norbixina dispersas em PEAD

Nota: a) aspecto visual da amostra depois de processada b) corte na amostra mostrando a degradação do pigmento na parte interna (em destaque).

Fonte: O autor

O Eval-g-norbixina visualmente apresentou boa dispersão em PEAD. Na secção do corte é possível observar a degradação do pigmento devido ao aumento de temperatura ocasionado pelo processamento, na parte interna da peça. Este fato se deve a demora que o interior tem em esfriar, se comparado com a parte superficial da placa, a qual esfria mais rapidamente, contribuindo com a degradação da norbixina enxertada no EVAL-19 mol% (Figura 28).

5.10 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO

As análises de fotodegradação foram realizadas para que fosse possível visualizar se a norbixina misturada fisicamente com EVA sofria ou não fotodegradação pela luz ultravioleta. Segundo a fabricante (OSRAM) a luz da lâmpada descrita na parte experimental é semelhante, na sua composição, a mistura completa de irradiação da luz do sol a pino natural. Ela é gerada por um filamento de tungstênio e uma descarga de alta pressão. A lâmpada emite apenas a radiação UVA e UVB contida na luz solar. Devido ao seu espectro de irradiação semelhante ao solar, a lâmpada *Ultravitalux* é particularmente adequada para a simulação solar em testes de materiais industriais. Os resultados obtidos por UV/vis e ATR dos filmes de EVA e EVA com norbixina estão descritos abaixo nos tópicos 5.10.1 e 5.10.2.

5.10.1 Análise por espectroscopia no Ultravioleta visível UV/vis

Os espectros de ultravioleta/visível (Figura 29) apresenta transições $n-\pi^*$ referentes as absorção dos cromóforos RCOOR' em 205 nm. Conforme descrito no esquema das reações de Norrish I e II (Figura 30), a fotodegradação do EVA pode produzir radicais por abstração de hidrogênio. Estes radicais são conhecidos por reagirem com oxigênio, conduzindo a um radical peroxi, que gera um hidroperóxido.

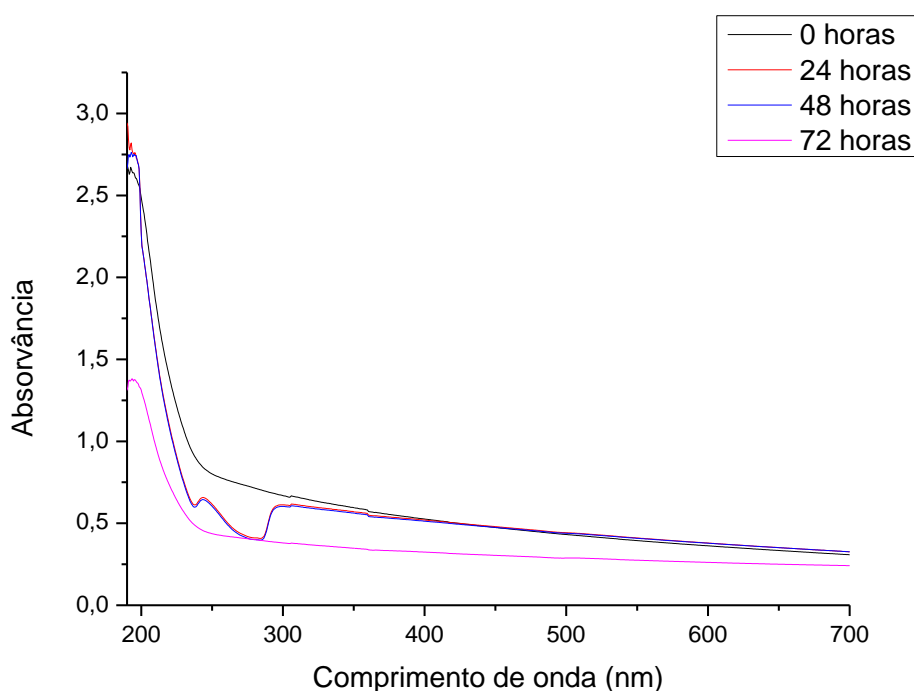


Figura 29. Espectro no ultravioleta visível do filme de poli(etileno-co-acetato de vinila)

A oxidação do carbono terciário de EVA-19, conduz a formação de cetonas. A fotólise de cetonas por reações de Norrish I e II produz várias espécies: ácidos carboxílicos ou lactonas e os grupos vinílicos sendo estes a partir de reações de Norrish II. O passo inicial da degradação de EVA-19 é, no entanto, a sequência de uma reação de desacetilação tipo Norrish II que produz grupos vinílicos na cadeia principal e ácido acético. (GLIKMAN et al., 1987), (ÇOPUROGLU; SEN, 2005), (MORLAT-THERIAS et al., 2007), (ORESKI; WALLNER, 2009), (JIN; CHEN; ZHANG, 2010), (GLIKMAN et al., 1986), (LACOSTE et al., 1991).

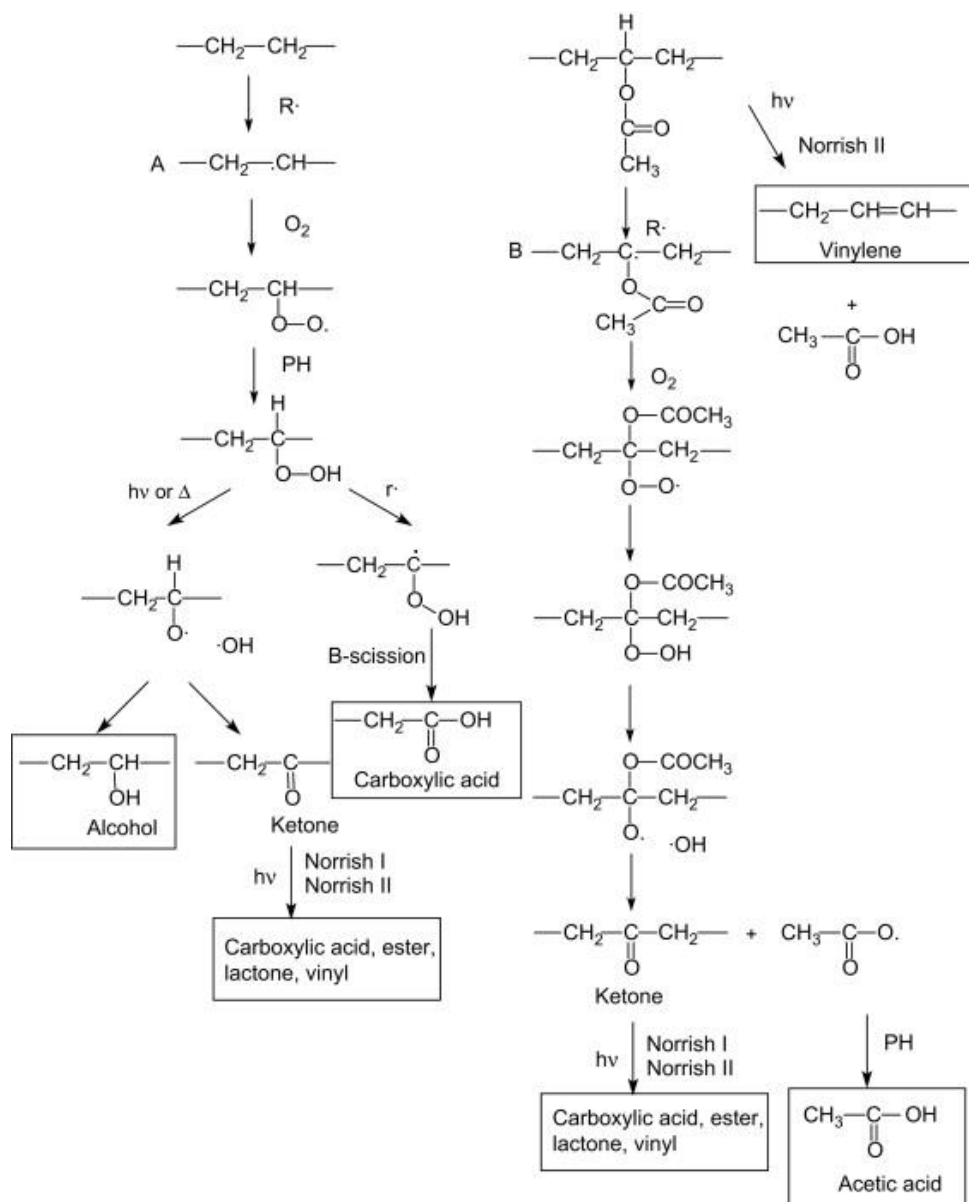


Figura 30. Esquema das reações de Norrish I e II referentes ao poli(etileno-co-acetato de vinila)

Fonte: (MORLAT-THERIAS et al., 2007)

A partir do espectro no ultravioleta visível plotou-se um gráfico de absorvância vs tempo (Figura 31), escolhendo 5 regiões distintas sendo 190, 205, 250, 400 e 460 nm. Pode-se perceber que as regiões entre 250 até 460 nm mantiveram praticamente o mesmo perfil espectral, pois o EVA não possui cromóforos que absorvam nessas regiões, diferente das regiões entre 190 e 205 nm que obtiveram variações consideráveis em seu perfil. Essas regiões estão presentes os cromóforos RCOOH , RCOR' e RCOOR' desta maneira a análise no ultravioleta visível pode ser um indicativo de que reações de Norrish I e II possam ocorrer.

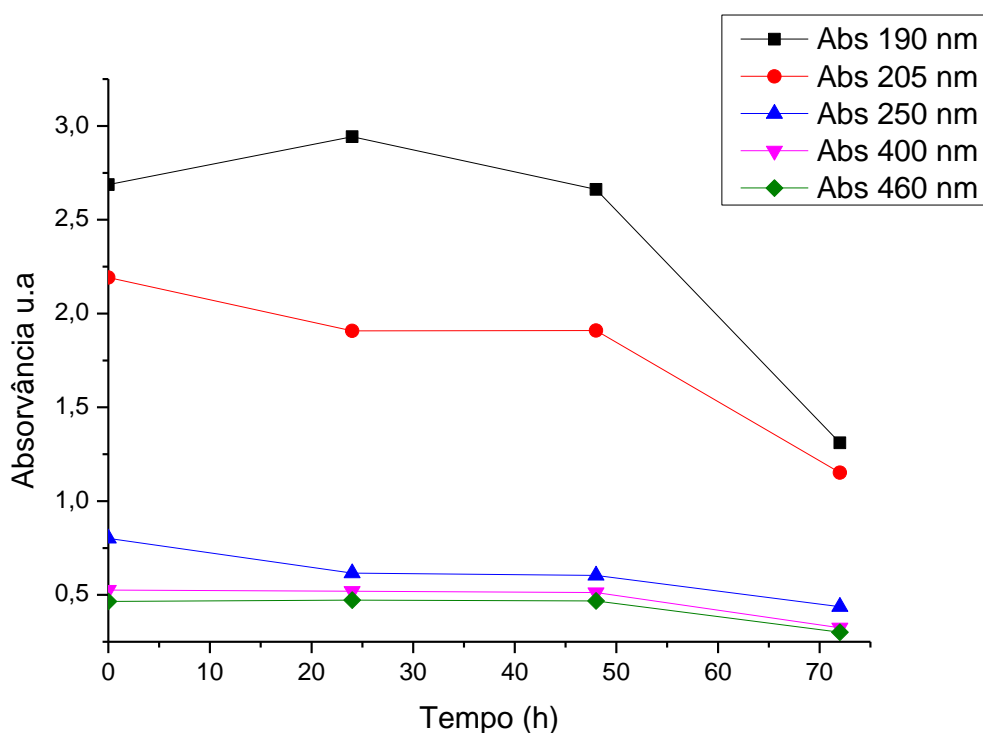


Figura 31. Gráfico da absorção vs tempo da fotodegradação dos filmes de EVA

As análises dos dados obtidos a partir do UV/Vis dos filmes de EVA-19/Norbixina (7% m/m) (Figura 32) mostraram que no decorrer de 72 horas de exposição a radiação ultravioleta praticamente toda a norbixina foi oxidada. Isto pode ser visualizado na região de 460 nm onde as transições $\pi-\pi^*$ características de grupos vinílicos conjugados desaparecem.

Plotando-se um gráfico de absorvância vs tempo (Figura 33) é possível visualizar uma redução na absorvância em quase todos os comprimentos de onda escolhidos evidenciando assim que tanto o EVA não protege a norbixina da fotodegradação como a norbixina não protege o EVA da fotodegradação.

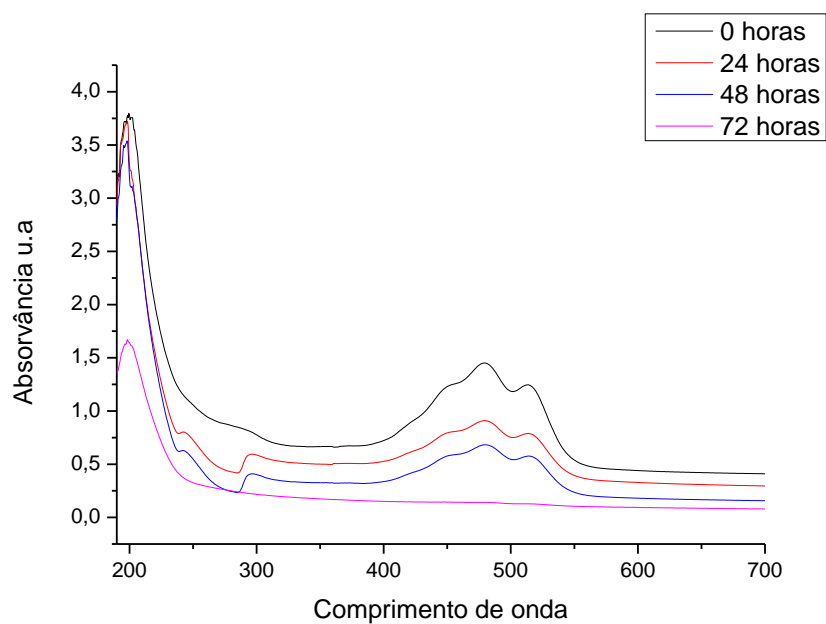


Figura 32. Espectro no ultravioleta visível do filme de poli(etileno-co-acetato de vinila) com norbixina (7% m/m)

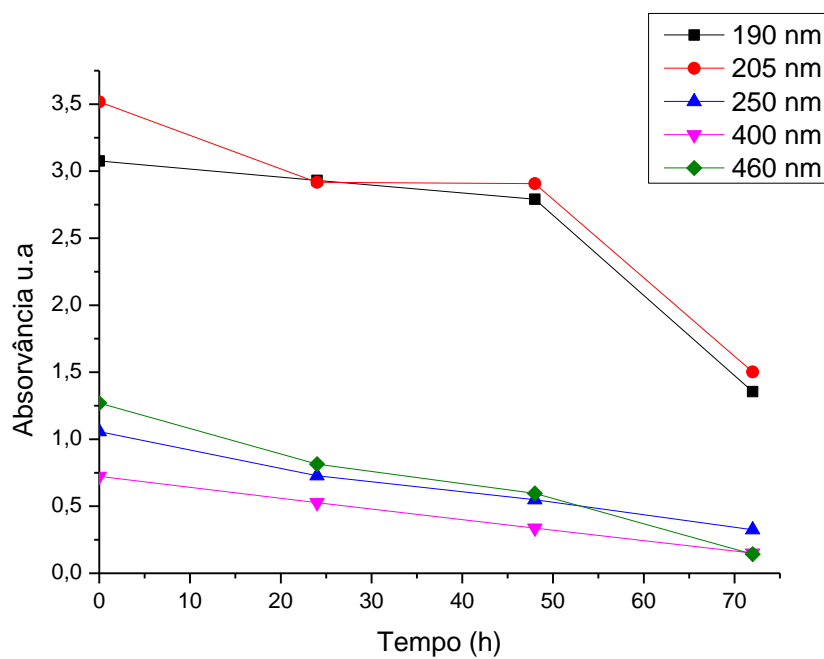


Figura 33. Gráfico de absorvância vs tempo (h) da fotodegradação dos filmes de poli(etileno-co-acetato de vinila) com norbixina (7% m/m)

5.10.2 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR),

A análise do filme de EVA por ATR (Figura 34), mostra bandas características de deformação axial de C—H na região de 3000 cm^{-1} a 2840 cm^{-1} , deformação angular de C—H em 1463 cm^{-1} e deformação angular de C—H entre 1000 e 650 cm^{-1} . O espectro apresenta ainda deformação axial de C=O em 1737 cm^{-1} onde após 72 horas devido a ação da radiação ultravioleta pode-se perceber um aumento na absorvância nesta região devido as reações de Norrish II, sendo melhor visualizado no gráfico de absorvância vs tempo (Figura 35).

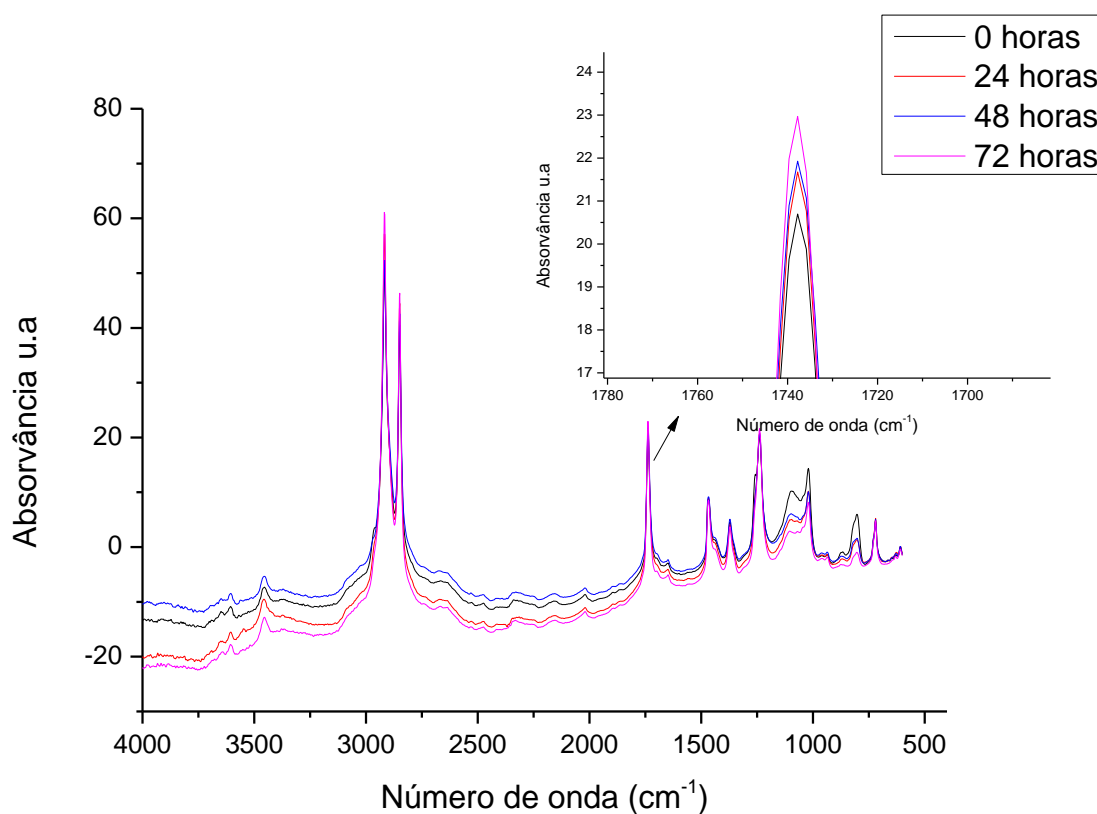


Figura 34. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da fotodegradação do filme de EVA.

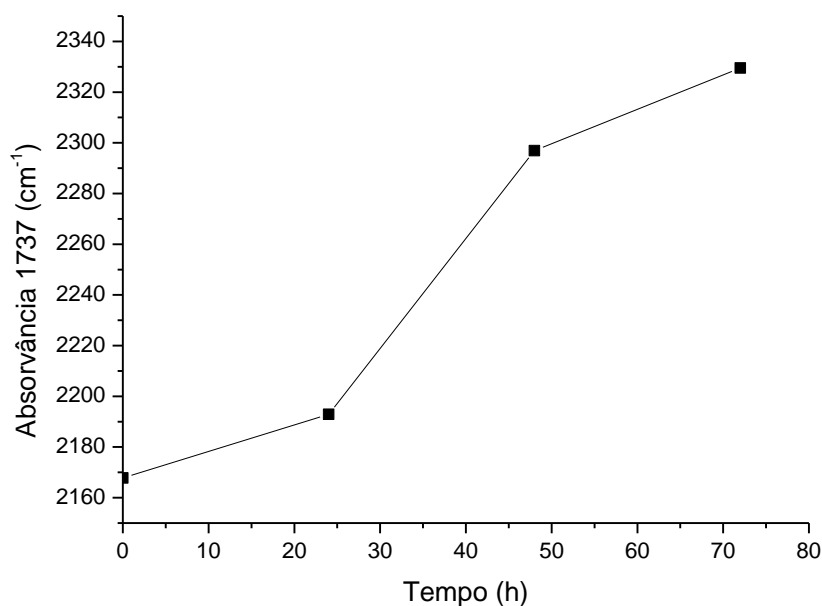


Figura 35. Gráfico de absorvância vs tempo na região de 1737 cm^{-1} do filme de EVA

A caracterização do filme de EVA com norbixina (7% m/m) por ATR (Figura 36) apresenta bandas características na região de 3400 a 2500 cm^{-1} devido a absorção de deformação axial de estiramento O—H de ácido carboxílico que sobrepõem a banda na mesma região do estiramento O—H referentes a álcoois. O espectro traz informações também de estiramento de carbonila de ácido carboxílico e carbonila de éster na região entre 1717 a 1750 cm^{-1} , bandas de estiramento “C=C” na região entre 1608 , 1600 e 1563 cm^{-1} , C-H sp^3 2856 , 2919 e 2969 cm^{-1} , C-H sp^2 3031 e 3045 cm^{-1} e deformação C-H de olefinas 1006 e 964 cm^{-1} .

O espectro mostra claramente que com o passar do tempo há um aumento na absorvância na região de 3337 cm^{-1} referentes a deformação axial de O—H, e a diminuição das bandas características de C=C em 1650 cm^{-1} sendo melhor visualizado no gráfico de absorvância vs tempo (h) (Figura 37). Desta maneira evidencia que houve a oxidação das duplas ligações conjugadas presentes na estrutura da norbixina.

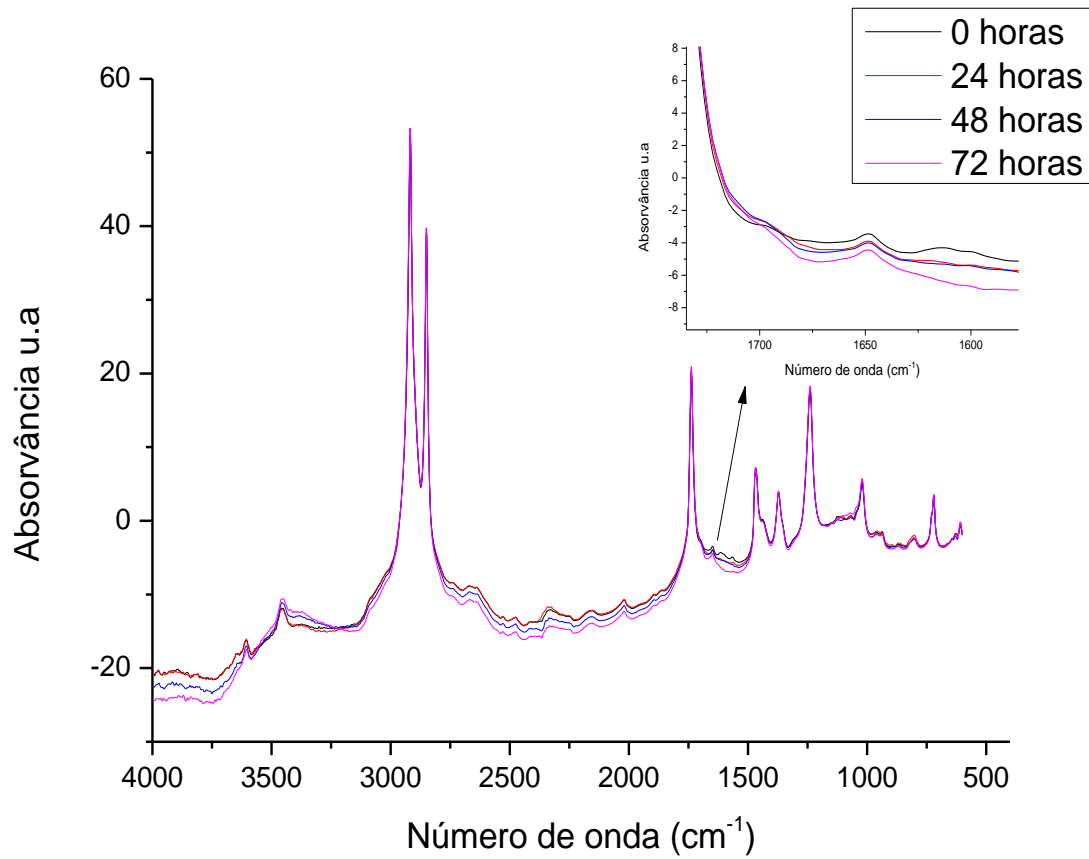


Figura 36. Espectro no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da fotodegradação dos filmes de EVA com norbixina

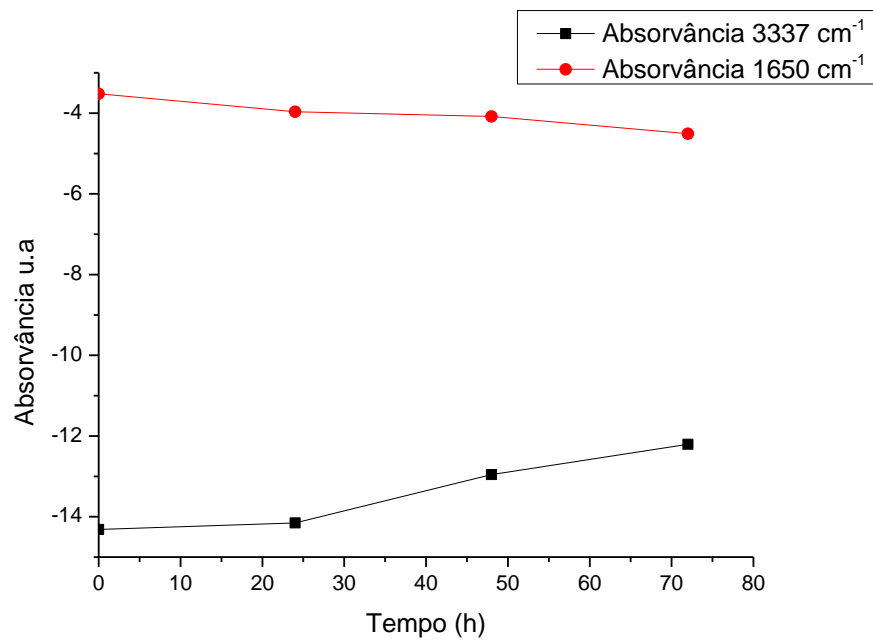


Figura 37. Gráfico de absorvância vs tempo da fotodegradação dos filmes de EVA com norbixina

6 CONCLUSÃO

- A hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) EVA - 19 mol% de acetato de etila, foi realizada com sucesso sendo caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e analisada por DSC;
- Extração dos carotenoides bixina e norbixina presentes em semente de *Bixa orellana* L. foi realizada com sucesso sendo caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e analisados por UV/Vis, CLAE e DSC;
- A síntese do poli(etileno-co-álcool vinílico-g-norbixina) (Eval-g-norbixina) foi realizada mas não pode ser caracterizada por ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) sendo analisado somente por DSC. Apesar do enxeto não ser comprovado por nenhuma técnica espectroscópica, pois o polímero apresentou dificuldade em sua solubilização, acredita-se que o enxerto tenha ocorrido pois mesmo depois de varios ciclos de extração em soxhlet o polímero ainda apresentou coloração avermelhada;
- A hidrólise do Eval-g-norbixina foi realizada com sucesso sendo comprovada por CLAE e espectroscopia no infravermelho com transformada por Fourier;
- O Eval-g-norbixina visualmente apresentou boa dispersão em PEAD, mas internamente o pigmento apresentou degradação térmica ocasionada pelo processamento. Uma solução seria resfriar a amostra em nitrogênio líquido logo após ser processada;
- Os testes de fotodegradação foram realizados com sucesso sendo que o filme produzido de EVA com norbixina perdeu completamente sua coloração após 72 horas de exposição a radiação ultravioleta.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, C. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 86–95, jun. 2012.

BARBOSA, R. V et al. Dynamic–mechanical properties of modified poly(ethylene-co-vinyl acetate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 3, p. 1371–1376, 2005.

BARBOSA, R. V; SOARES, B. G.; GOMES, A. S. Graft copolymers from modified ethylene/vinyl acetate copolymers, 2. Synthesis of polystyrene-grafted poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] and evaluation of its compatibilizing effect in polystyrene/poly[ethylene-co-(vinyl acetate)] blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 195, n. 9, p. 3149–3157, 1994.

CAI, Y. et al. In-situ monitoring of asymmetric poly(ethylene-co-vinyl alcohol) membrane formation via a phase inversion process by an ultrasonic through-transmission technique. **Desalination**, v. 283, p. 25–30, dez. 2011.

CARDELLI, A. et al. Effects of poly(dimethylsiloxane) and inorganic fillers in halogen free flame retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) compound: A chemometric approach. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 12, p. 2536–2544, dez. 2012.

CHUYEN, H. VAN; HOI, N. T. N.; EUN, J. B. Improvement of bixin extraction yield and extraction quality from annatto seed by modification and combination of different extraction methods. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 7, p. 1333–1338, 10 jul. 2012.

ÇOPUROGLU, M.; SEN, M. A comparative study of UV aging characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, n. 1, p. 61–66, jan. 2005.

COSTA, C. L. DA; CHAVES, M. Extração de pigmentos das sementes de bixa orellana L.: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 149–152, 2005.

CUNHA, F. G. E. **Estudo da extração mecânica de bixina das sementes de urucum em leite de jorro**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

FAGUNDES, R. C. **Avaliação de acessórios poliméricos de redes compactas protegidas por meio de ensaio de multiestressamento e simulação computacional**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2008.

GLIKMAN, J.-F. et al. Photolysis and photo-oxidation of ethylene-ethyl acrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 16, n. 4, p. 325–335, jan. 1986.

GLIKMAN, J.-F. et al. Photo-oxydation et photolyse de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à courte et grandes longueurs d'onde. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 188, n. 5, p. 987–1004, 1987.

HARTMANN, L. C. et al. Desenvolvimento de nova metodologia para avaliação de equipamentos e acessórios de redes protegidas sob condições de multiestressamento. **LACTEC-Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento**, v. 9, n. 1806-8575, p. 8, 2008.

JIN, J.; CHEN, S.; ZHANG, J. UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 5, p. 725–732, maio 2010.

LACOSTE, J. et al. Polyethylene hydroperoxide decomposition products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, p. 309–323, 1991.

LIMA, J. A. DE; FELISBERTI, M. I. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate) blends: Phase behavior and morphology. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 4, p. 1140–1148, abr. 2008.

LUIZA, M. et al. EXTRAÇÃO DE β -CAROTENO DE CENOURAS: UMA PROPOSTA PARA DISCIPLINAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1259–1262, 2008.

MARIN, E. H.; BARBOSA, A.; MARTÍNEZ, A. The metal cation chelating capacity of astaxanthin. Does this have any influence on antiradical activity? **Molecules**, v. 17, n. 1, p. 1039–54, jan. 2012.

MELLO, D. R. DE et al. Avaliação do Grau de Poluição em Instalações de Transmissão, Subestações e Distribuição. **aneel.gov.br**, p. 4, 1999.

MERCADANTE, A. Extração e determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 310–313, 2001.

MESOMO, M. C. **Obtenção de extrato de gengibre (Zingiber officinale Roscoe) usando CO₂ supercrítico e propano comprimido: Cinética de extração e atividade biológica**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2013.

MORLAT-THERIAS, S. et al. Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 10, p. 1873–1882, out. 2007.

NOBRE, B. P. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of pigments from Bixa orellana seeds (experiments and modeling). v. 23, n. 02, p. 251–258, 2006.

NOPPE, H. et al. Determination of bixin and norbixin in meat using liquid chromatography and photodiode array detection. **Food additives & contaminants. Part A.**, v. 26, n. 1, p. 17–24, jan. 2009.

OLIVEIRA, J. S. DE. **Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (Bixa orellana L.)**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

ORESKEI, G.; WALLNER, G. M. Evaluation of the aging behavior of ethylene copolymer films for solar applications under accelerated weathering conditions. **Solar Energy**, v. 83, n. 7, p. 1040–1047, jul. 2009.

PATEL, M. et al. Thermal stability of poly(ethylene-co-vinyl acetate) based materials. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 785–793, jun. 2013.

PORTELLA, K. F. et al. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 340–348, 2008.

PRESTON, H. D. et al. Extraction and chemistry of annatto. **Food Chemistry**, v. 5, p. 47–56, 1980.

RIOS, A. DE O.; MERCADANTE, A. Z. Otimização das condições para obtenção de padrão de bixina e das etapas de extração e saponificação para quantificação de bixina em “snacks” extrusados por. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 15, n. 3, p. 203–213, 2004.

SCOTTER, M. J. Characterisation of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. **Food Chemistry**, v. 53, n. 177-185, p. 9, 1995.

SCOTTER, M. J. et al. Analysis of annatto (Bixa orellana) food coloring formulations. 2. Determination of aromatic hydrocarbon thermal degradation products by gas chromatography. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, n. 2, p. 484–8, fev. 2000.

SILVA, M. C. D. et al. Thermogravimetric investigations on the thermal degradation of bixin, derived from the seeds of annatto. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 277–281, 2005.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (Bixa orellana L.)**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SILVA, P. I.; NACHTIGALL, A. M.; STRINGHETA, P. C. Fatores que influenciam a reação de saponificação dos carotenóides presentes no urucum (Bixa orellana L.). **Ciência e agrotecnologia**, v. 33, p. 1892–1897, 2009.

TOURREIL, C. DE. **Guide for the establishment of naturally polluted insulator testing stations**. [s.l: s.n.]. p. 31

WOLINSKA-GRABCZYK, A.; KUBICA, P.; JANKOWSKI, A. Effect of the acetate group content on gas permeation through membranes based on poly(ethylene-co-

vinyl acetate) and its blends. **Journal of Membrane Science**, v. 443, p. 227–236, set. 2013.

YAMAKI, S. .; PRADO, E. .; ATVARS, T. D. . Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 9, p. 1811–1826, set. 2002.